

**Mössbaueruntersuchungen
an wasserfreiem Fe(II)-Sulfat**
Magnetische Eigenschaften und Polymorphismus

von
Hansludwig Wehner
aus
Hof/Saale

1973 # 215



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548410_0079

**Mössbaueruntersuchungen
an wasserfreiem Fe(II)-Sulfat**
Magnetische Eigenschaften und Polymorphismus

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hansludwig Wehner

aus

Hof/Saale

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1973

Dekan: Prof. Dr. W. Heumann

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. Wegener

Zweitberichterstatter: Wiss. Rat Dr. G. Ischenko

Zusammenfassung

Die bei Normalbedingungen stabile Form von wasserfreiem Eisen(II)-Sulfat (α -FeSO₄) kristallisiert in Cmc₂m. Sie ordnet bei 23.5K uniaxial antiferromagnetisch. Die inneren Felder im geordneten Zustand lassen sich über eine C₂-Achse, auf der das magnetische Fe²⁺-Ion sitzt, festlegen. Der Valenz-EFG liegt fast parallel zu der Achse der stärksten Verzerrung des Sauerstoff-Oktaeders, das als erste Koordinationsschale das Eisen umgibt.

Durch eine Messung im äußeren Feld bei höherer Temperatur wird gezeigt, daß die Substanz magnetisch stark anisotrop ist. Das Verhältnis von $\chi_{\parallel}$ zu $\chi_{\perp}$ ist ungefähr 2. Mössbauermessungen bis Zimmertemperatur zeigen, daß durch die Oktaederdeformation fast genau der axiale Fall: Singulett - Dublett in den Bahnzuständen des Fe-Ions verwirklicht ist.

Bei Messungen in der Nähe des Ordnungspunktes zeigt α -FeSO₄ kritischen Superparamagnetismus.

Alle Mössbauermessungen zeigen übereinstimmend ein positives Vorzeichen des EFG-Hauptwertes für α -FeSO₄.

Beim Entwässern von FeSO₄·7H₂O unter Vakuum entstehen zwei metastabile Modifikationen von FeSO₄: β -FeSO₄ (Pbnm), γ -FeSO₄ (P2₁/m).

Die β -Form läßt sich auch unter hohem Druck bei hohen Temperaturen darstellen, die γ -Form war bisher unbekannt. Der dreifache Polymorphismus von FeSO₄ ist analog der Allotropie von CoSO₄, bei dem alle drei Phasen isomorph bekannt sind.

Die Existenz von γ -FeSO₄ wird - außer durch eine Nebenkompente im β -FeSO₄-Mössbauerspektrum - durch die Reflexintensitäten im Röntgenspektrum der FeSO₄-Hochtemperaturphase gestützt.

Die beiden instabilen FeSO₄-Formen ordnen magnetisch bei 17K (β -FeSO₄) bzw. 19.5K (γ -FeSO₄).

Inhalt

O.	Einleitung	1
I.	α -FeSO ₄	2
I.1	Struktur und magnetische Daten	2
I.1.A)	α -FeSO ₄ : Struktur	2
I.1.B)	α -FeSO ₄ : Magnetische Daten	9
I.2.	α -FeSO ₄ : Mössbauermessungen	18
I.2.A)	Darstellung	18
I.2.B)	Mössbauerspektrum bei 4.2K	18
I.2.C)	Magnetic Perturbation Technique (MPT)	33
I.2.D)	Mössbauerspektren von α -FeSO ₄ bei variabler Temperatur	46
I.2.E)	Kritisches magnetisches Verhalten von α -FeSO ₄ bei $ T-T_N /T_N \ll 1$	52
II.	β -FeSO ₄ , γ -FeSO ₄	66
II.1	Entdeckung und Darstellung der instabilen Formen der wasserfreien Übergangsmetallsulfate	66
II.1.A)	Pbmm-Reihe der wasserfreien Sulfate	66
II.1.B)	Phasendiagramm von Fe(II)-Sulfat	67
II.2	Mössbauer- und Röntgenuntersuchungen an den FeSO ₄ -Hochtemperaturformen	73
II.2.A)	β -FeSO ₄ : Struktur	73
II.2.B)	Mössbauermessungen an der Hochtemperaturphase von FeSO ₄	76
II.2.C)	Parasitäre Hochtemperaturform γ -FeSO ₄	80
II.2.D)	Neeltemperaturen von β - und γ -FeSO ₄	87
Anhang		90
Literatur		95

0. Einleitung

Mössbauermessungen an magnetisch geordneten Fe^{2+} -Substanzen bieten den Vorteil, daß man ohne Anlegen von äußeren Feldern über das Zusammenwirken von elektrischer und magnetischer Hyperfeinwechselwirkung gleicher Größe am Fe-Kernort Aussagen über die gegenseitige Beziehung von kristallographischer und magnetischer Symmetrie gewinnen kann.

Auch bei Verwendung von Pulverabsorbern ist die relative Lage von effektivem Feld und elektrischem Feldgradienten an jedem Mössbauerkern - abgesehen von kristallographischen Nichtäquivalenzen - identisch. Daher beobachtet man auch beim Pulverabsorber nur ein oder einige wenige Einkristallspektren.

Abweichend von Messungen an Einkristallen läßt sich jedoch die Lage der inneren Felder zu den Kristallachsen ohne zusätzliche Kenntnisse nicht festlegen, da wegen der Pulvermittlung die Linienintensitäten keine Information über die Beobachtungsrichtung tragen.

Als Substanz bietet sich das wasserfreie Sulfat an, da sowohl magnetische als auch Kristallstruktur wohlbekannt sind. Andererseits weisen widersprüchliche Literaturwerte für ΔE_Q bei höheren Temperaturen darauf hin, daß die Struktur der Substanz nicht eindeutig ist.

Der Polymorphismus von CoSO_4 gibt den Hinweis, daß die Gründe für die verschiedenen Meßwerte in der Darstellung der Verbindung zu suchen sind.

I. α -FeSO₄

I.1) Struktur und magnetische Daten

I.1.A) α -FeSO₄: Struktur

a) Kristallstruktur von α -FeSO₄

Die bis vor kurzem einzige bekannte Form von wasserfreiem Eisen(II)-Sulfat (" α -FeSO₄") kristallisiert in der Raumgruppe D_{2h}¹⁷. Fig.1 zeigt die Besetzung sowie die Symmetrieelemente der Einheitszelle. D_{2h}¹⁷ gehört zur rhombischen Kristallklasse.

Eine rhombische Kristallzelle ist gekennzeichnet durch Vektoren a, b, c mit:

$$a \neq b \neq c \quad \text{und} \quad \underline{a \cdot b} = \underline{a \cdot c} = \underline{b \cdot c} = 0$$

Die primitive Basis ist beim

- | | |
|--|---|
| 1) primitiven Gittertyp (P): | <u>a</u> , <u>b</u> , <u>c</u> |
| 2) basiszentrierten Gittertyp (A,B,C): | <u>a</u> , <u>b</u> , (<u>b+c</u>)/2;
(<u>a+c</u>)/2, <u>b</u> , <u>c</u> ;
<u>a</u> , (<u>a+b</u>)/2, <u>c</u> ; |
| 3) innenzentrierten Gittertyp (I): | <u>a</u> , <u>b</u> , (<u>a+b+c</u>)/2 |
| 4) flächenzentrierten Gittertyp (F): | (<u>a+b</u>)/2, (<u>a+c</u>)/2,
(<u>b+c</u>)/2 |

Die konventionelle Einheitszelle ist, unabhängig von der primitiven Basis, stets der a-b-c-Quader. Beim α -FeSO₄ liegt der C-Typ vor.

Das ganze Eisensulfatgitter läßt sich aufgebaut denken aus 12 ineinandergestellten Ionengittern, die alle C-, d.h. (001)-zentriert sind. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle FeSO₄, das sind 24 Ionen.

b) allgemeine und spezielle Lagen im Gitter

Die einzelnen Ionen sitzen in gewissen "Lagen", die durch eine mehr oder weniger spezielle Lokalisierung relativ zu den Punktsymmetrieelementen der Raumgruppe charakterisiert sind.

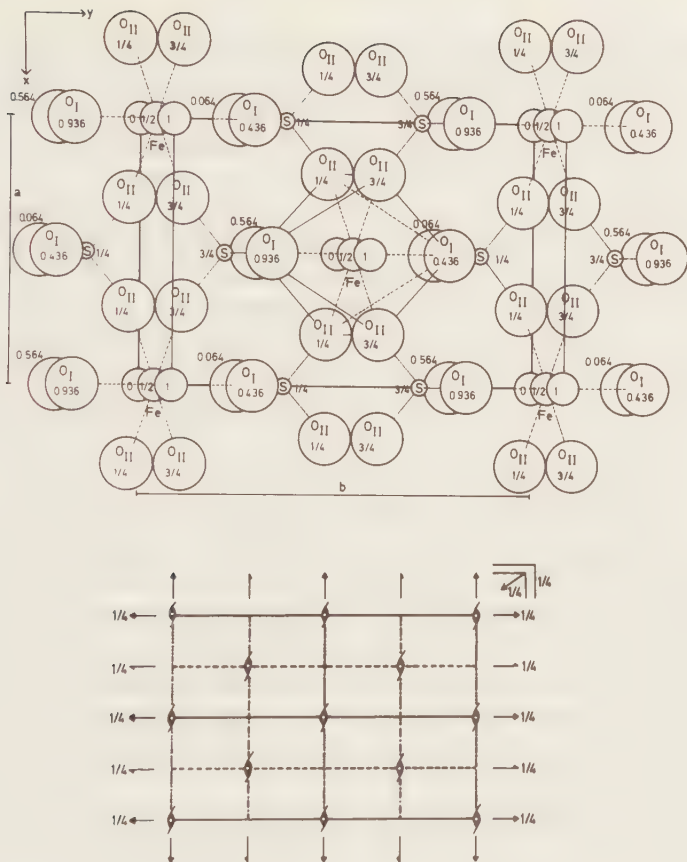


Fig.1 Elementarzelle und Symmetrieraster von α -FeSO₄

Eine Lage (x, y, z) (x_i in Einheiten der Gitterkonstanten a_i) heißt dann "speziell", wenn der Punkt x, y, z auf einem oder mehreren Symmetrieelementen sitzt. Ein solcher Punkt ist spezieller als ein räumlich neben dem Symmetrieelement liegender; denn dieser wird durch die Symmetrieeoperation verdoppelt.

Daraus folgt, daß der auf keinem Punktsymmetrieelement liegende Punkt ("allgemeiner Punkt") durch die Operationen der Raumgruppe in mehr äquivalente Punkte überführt wird als jeder spezielle Punkt. Er hat die höchste "Zähligkeit". In D_{2h}^{17} ist der allgemeine Punkt 16-fach.

Das bedeutet: Falls in einem realen D_{2h}^{17} -Kristall ein Ion existiert, das auf keinem Punktsymmetrieelement sitzt, so lassen sich 15 weitere Orte in der Elementarzelle angeben, auf denen man notwendig das gleiche Ion findet.

Da die Voraussetzung für die "Allgemeinheit" des Platzes gerade die Abwesenheit aller Punktsymmetrieeoperationen ist, hat die Umgebung eines allgemeinen Ions keine Punktsymmetrie.

c) Symmetriegerüst

Die Ordnung jeder Raumgruppe ist unendlich, da die Gruppe insbesondere alle Potenzen der Basistranslation enthält. Zu einem vollständigen Erzeugendensystem der Raumgruppe gehören außer den Basisvektoren noch die Operationen, die die Menge aller Punkte innerhalb der Elementarzelle erzeugen.

Dieser Rest ist eine Teilmenge des "Symmetriegerüstes", d.h. der Menge aller Symmetrieeoperationen innerhalb der Elementarzelle. Elemente des Symmetriegerüstes können sein:

- i) Drehachsen
- ii) Schraubenachsen (Translationsanteil stets $1/2 \cdot$ Gittervektor in Drehachsenrichtung)
- iii) Drehinversionen
- iv) Spiegelebenen
- v) Gleitspiegelebenen (Translationsanteil stets $1/2 \cdot$ Vektorsumme über Teilmenge der drei Gittervektoren)
- vi) Inversionen

Dabei sind ii) und v) spezifische Raumgruppenoperationen. Sie sind in Punktgruppen nicht möglich, da sie aus Kombinationen von Punktsymmetrie- und Translationselementen entstehen.

Fig.1 zeigt das Symmetriegerüst für D_{2h}^{17} . Es fällt auf, daß Symmetrieelemente in allen Koordinatenrichtungen nur bei 0, $1/4$, $1/2$ und $3/4$ auftauchen. Dies hat folgende Gründe:

- i) Wegen der Translation in jeder Hauptrichtung folgt aus einem Symmetrieelement bei x_1 notwendig das gleiche Element bei $x_1+1/2$.
- ii) Räumlich zwischen zwei gleichen Symmetrieelementen können weitere Symmetrieelemente nur genau in der Mitte auftreten. Denn Symmetrieelemente werden nur dann in dazu äquivalente überführt, wenn die überführenden Operationen gerade in der Mitte zwischen Original- und Äquivalenzelement sitzen.
- iii) Man legt konventionell den Ursprung in den Punkt der höchsten Punktsymmetrie, bzw. in e i n e n solchen Punkt, falls mehrere gleichwertige vorhanden sind.

d) Erzeugendensystem einer rhombischen Raumgruppe

Das Symmetriegerüst von D_{2h}^{17} (Fig.1) hat 52 Elemente. Unter diesen ist die Auswahl des "restlichen Erzeugendensystems" (s.o.) zu treffen. (Man kann zeigen, daß bei rhombischen Raumgruppen von den Operationen des Gerüsts minimal 2, maximal 3 unabhängig sind).

Zur Charakterisierung der Raumgruppe werden häufig auch diese erzeugenden Elemente bzw. eine Teilmenge des Erzeugendensystems verwendet. So entsteht das "Internationale Symbol" der Raumgruppe: Cmc₂m (im Gegensatz zum Schoenflies-Symbol D_{2h}^{17}).

Dabei bedeutet der 1. Buchstabe den Bravaisgittertyp, der 2., 3. und 4. ein Symmetrieelement senkrecht (falls Ebene) oder parallel (falls Achse) zu den Achsen in der Reihenfolge $[100]$, $[010]$, $[001]$.

Im rhombischen Fall sind die erzeugenden Elemente

- i) drei aufeinander senkrecht stehende unabhängige Ebenen, oder
- ii) entweder zwei unabhängige Ebenen oder zwei unabhängige Achsen; das dritte Element ist in diesem Fall abhängig von den beiden anderen. Es ist stets eine Achse.

Rhombische Raumgruppen haben also - bei Berücksichtigung der Translationen - entweder 5 oder 6 erzeugende Elemente.

Bezeichnet man in einem realen Kristall eine solche Teilmenge von Ionen der Elementarzelle, unter denen keine zwei existieren, die durch Symmetrie auseinander hervorgehen, als "unabhängig", so läßt sich folgende Aussage formulieren:

Jeder Kristall, der in einer der 59 rhombischen Raumgruppen kristallisiert, läßt sich aus der unabhängigen Ionenmenge - dies ist i.a. eine Teilmenge der Formeleinheit - durch maximal 6 Symmetrieeoperationen vollständig aufbauen.

Würde man stets die primitive, d.h. die durch die oben definierte "Basis" begrenzte Zelle wählen, so wäre durch die Ordnung des Erzeugendensystems gleichzeitig die Zähligkeit der allgemeinen Lage bestimmt; denn der allgemeine Punkt wird durch jede unabhängige Raumgruppenoperation, die keine reine Translation ist, innerhalb der Elementarzelle verdoppelt. Der allgemeine Punkt wäre demnach immer 2^P -fach, mit $P = n-3$; wo n = Ordnung des Erzeugendensystems.

Da jedoch als Elementarzelle immer die konventionelle a-b-c-Zelle gewählt wird, treten im Falle von Zentrierungen als zusätzliche Elemente innerhalb der Einheitszelle noch die diagonalen Zentrierungsvektoren auf; das sind im Falle des I-Gitters und der (A,B,C)-Gitter einer, im Falle des F-Gitters drei.

e) Symmetrieelemente und Plätze in der Raumgruppe Cmc₂m

Damit ist die Raumgruppe Cmc₂m so zu deuten: Basiszentriertes Bravaisgitter, Spiegelebene $\perp \underline{a}$, Gleitspiegelung $\perp \underline{b}$ und $\parallel \underline{c}$, Spiegelebene $\perp \underline{c}$. Die drei Ebenen sind unabhängig. Daher wird die Gruppe von 3 (Ebenen) + 3 (Translationen) = 6 Operationen erzeugt. Innerhalb der Einheitszelle operieren 3 (Ebenen) + 1 ($\underline{a}/2 + \underline{b}/2$) = 4 Elemente. Damit ist die Zähligkeit der allgemeinen Lage $2 \cdot 2^3 = 16$.

Der allgemeine Platz hat wegen der drei kontinuierlichen Koordinaten x, y, z immer den "Freiheitsgrad" 3. D.h. bei einer Strukturbestimmung sind für ein allgemeines Ion drei Größen zu bestimmen.

Spezielle Lagen haben niedrigere Freiheitsgrade. Die Umgebungspunktgruppe eines speziellen Platzes besteht aus der Menge aller sich dort schneidenden Punktsymmetrieelemente. Z.B.: Ein spezieller Platz in $Cmcm$ ist $(0, y, 1/4)$ (Fig.1). Dort schneiden sich die Ebenen $z=1/4$ und $x=0$ sowie die C_2 -Achse $[010]$. Der Freiheitsgrad ist 1, die Punktsymmetrie C_{2v} . Da die Achse von den zwei Ebenen abhängig ist, fallen nicht drei, sondern nur zwei der unabhängigen Elemente weg; d.h. die Zähligkeit ist 4.

Wegen der durch die höhere Punktsymmetrie bedingten fixen Koordinaten der speziellen Lagen bilden diese häufig in sich Translationsgitter höherer Symmetrie (zusätzliche Zentrierungen) und/oder halber Gitterkonstanten gegenüber dem Grundgitter. Beispiel: Der Platz $(0,0,0)$ in $Cmcm$ bildet ein rhombisches C-Gitter mit halber Gitterkonstante in c -Richtung.

Dies gilt aber immer nur für den speziellen Platz; dem allgemeinen Platz ist stets die minimale Gitterkonstante zugeordnet.

f) Gittertyp, Zelldimensionen und Besetzung des α - $FeSO_4$ -Kristalls

Von der Raumgruppe gelangt man zum physikalischen Kristall durch "Besetzen" der einzelnen Punktlagen, wobei grundsätzlich jede Lage (n -mal ∞)-mal besetzt werden kann, wenn n die Zahl der Freiheitsgrade ist. In allen Koordinaten fixe Lagen sind nur einfach besetzbar.

Zu einem vorgegebenen Kristall können immer andere mit i) gleicher Raumgruppe und ii) gleicher Lagenbesetzung existieren; die Kristalle gehen durch Substitution auseinander hervor. Eine solche Gleichheit heißt "Isomorphie". Isomorphe Kristalle unterscheiden sich lediglich in den kontinuierlichen Koordinaten der Einzelplätze. Solche

Verbindungen kristallisieren im gleichen "Gitter" (der Gittername rührt meist von einem repräsentativen Vertreter der Gruppe her).

α -FeSO₄ bildet, wenn man es auf dem üblichen Wege darstellt, ein Pulver staubartiger Konsistenz. Es ist bisher nicht gelungen, Einkristalle in einer für Röntgenaufnahmen nötigen Größe ($\approx 1/10$ mm) zu züchten. Es gibt deshalb nur Strukturuntersuchungen an Pulverproben [1,2,3,4]. Die Auswertung von Debye-Scherrer-Bildern liefert die Gitterkonstanten (aus der Lage) und die Raumgruppe (aus den Auswahlregeln der Reflexringe) des untersuchten Materials.

Die erste Röntgenbeugung an FeSO₄ stammt von Hammel (1936; Ref.1); das Ergebnis war: rhombisch, $a=4.82 \text{ \AA}$, $b=8.67 \text{ \AA}$, $c=6.81 \text{ \AA}$. Dies steht im Widerspruch zu allen Messungen neueren Datums [2,3,4], die übereinstimmend finden:

Raumgruppe Cmc₂m, $a=5.25 \text{ \AA}$, $b=7.98 \text{ \AA}$, $c=6.59 \text{ \AA}$.

Der Widerspruch wird geklärt durch den Polymorphismus der Substanz [s.II].

Samaras und Coing-Boyat lieferten vor kurzem eine Koordinatenberechnung aus den Intensitäten [4]. Das Ergebnis ist: Im α -FeSO₄ sind 4 der 7 speziellen Cmc₂m-Plätze je einfach besetzt. Die Koordinaten sind in Tab.1 angegeben.

Ion	Platz	Zähligkeit	Punktgruppe
Fe	a) 0,0,0	4	C _{2h} (2/m)
S	b) 0,y,1/4 (y=0.348)	4	C _{2v} (mm)
O _I	f) 0,y,z (y=0.248, z=0.064)	8	C _s (m)
O _{II}	g) x,y,1/4 (x=0.204, y=0.454)	8	C _s (m)

Tab.1 Koordinaten von α -FeSO₄ (Raumgruppe Cmc₂m)

Dies führt zu der in Fig.1 gezeigten Struktur der Einheitszelle. Das Eisen besetzt den Platz der höchsten Symmetrie. Bei (0,0,0) schneiden sich die m-Ebene $x=0$, die C_2 -Achse $[1,0,0]$ und die Inversion (0,0,0); d.h. der Kristall geht - vom Eisen aus gesehen - durch C_{2h} in sich über. Dies ist wichtig für spätere Diskussionen.

g) Isomorphismus der wasserfreien Übergangsmetallsulfate

In der Reihe der Übergangsmetalle bilden außer Eisen auch Mn, Co, Ni, Cu und Zn wasserfreie Sulfate, die im gleichen Gitter wie α -FeSO₄ kristallisieren. Die beiden letzteren sind bei Normalbedingungen nicht stabil; sie konnten erst vor kurzem durch ein Verfahren dargestellt werden, von dem im 2. Teil dieser Arbeit berichtet wird.

Bei Ni- und Co-Sulfat gelingt es, Einkristalle in mm-Größe zu ziehen. Daher wurden die aus Einkristallmessungen an CoSO₄ bekannten Daten [5] bei der Auswertung der FeSO₄-Pulvermessungen [4] als Startwerte für die Gitterkonstanten und Koordinaten benutzt.

I.1.B) α -FeSO₄: Magnetische Daten

a) Suszeptibilitätsmessung an α -FeSO₄

Die Suszeptibilitäten der D_{2h}^{17} -Formen von Eisen-, Kobalt- und Nickel-Sulfat wurden 1956 von Borovik-Romanov et al. [6] vermessen. Es zeigte sich bei allen drei Verbindungen der antiferromagnetische Knick in der $\chi(T)$ -Abhängigkeit.

Als Neel-Temperaturen gaben die Autoren an: FeSO₄: 21K; CoSO₄: 15.5K; NiSO₄: 37K. Aus den $1/\chi$ -Verläufen für $T > T_N$ wurden folgende paramagnetischen Curietemperaturen abgeleitet: FeSO₄: 30.5K; CoSO₄: 47K; NiSO₄: 82K.

Der Wert von T_N für α -FeSO₄ wird bis heute von allen Autoren übernommen. Es ist keine weitere Messung bekannt.

Da die Temperatur in der zitierten Arbeit mit einem Cu-Konst-Element (gegen Platin geeicht) gemessen wurde, sind die angegebenen absoluten Temperaturen u.U. mit größeren

Fehlern zu versehen; die Empfindlichkeit eines solchen Elements ist bei 20K nur noch $5 \mu\text{V/K}$, während sie bei der Eis-punktreferenz $40 \mu\text{V/K}$ beträgt. Es müssen also sowohl die Referenztemperatur als auch die Spannungsmessung sehr genau sein, damit die Kryotemperatur einigermaßen genau bekannt ist.

b) Magnetische Raumgruppen

Sind der Ordnungstyp und die Kristallstruktur einer Substanz aus anderen Messungen bekannt, so sind die möglichen Spinstrukturen von vorneherein zwar nicht notwendig, aber doch de facto auf wenige beschränkt. Dies aus folgenden Gründen: Ebenso wie die Symmetrieelemente des paramagnetischen Kristalls bilden die Deckungsoperationen eines magnetisch geordneten Kristalls eine Gruppe.

Die Elemente, aus denen solche "Magnetische Gruppen" bestehen, sind a) Raumgruppenoperationen; denn es muß insbesondere eine Deckung des Ionengitters erreicht werden, und b) als neues Element die Zeitumkehr Θ . Die Zeitumkehr kehrt die Spinrichtung um, läßt aber das Punktgitter unberührt.

Die 230 einfachen Raumgruppen (Fedorov-Gruppen) sind eine Teilmenge der 1651 magnetischen Raumgruppen (Shubnikov-Gruppen). Eine weitere Teilmenge bilden die 230 "grey groups". Sie bestehen jeweils aus einer Raumgruppe G als Untergruppe sowie der Nebenklasse $\Theta \cdot G$; d.h. sie enthalten insbesondere das Element Θ . Auch diese Gruppen sind - wie die einfachen Raumgruppen - nur zur Beschreibung paramagnetischer Kristalle geeignet, denn die Zeitumkehr ist nicht Deckungsoperation eines magnetisch geordneten Gitters.

Zur Klassifizierung geordneter Substanzen sind nur die "black and white groups" geeignet. Sie enthalten Θ nicht, sondern nur Elemente r und $\Theta \cdot r$, wo r einfaches Raumgruppenelement ist.

c) Zusammenhang zwischen räumlicher und magnetischer Symmetrie

Folgende Überlegungen können die Nützlichkeit des Begriffs der magnetischen Symmetrie zeigen:

Da die Austauschwechselwirkungen, die im Kristall unterhalb der kritischen Temperatur den Sprung in die kollektive Ordnung verursachen, i.a. kleiner sind als die elektrische Wechselwirkung, die für das kristalline Gleichgewicht verantwortlich ist, sind beim Übergang zur magnetischen Ordnung keine deutlichen Änderungen in der Struktur zu erwarten. Daß die Effekte nicht vernachlässigbar klein sind, zeigt die Magnetostriktion. Sie besteht meist nur in einem Zusammenziehen des Kristalls entlang der Hauptachsen, was auf die Symmetrie keinen Einfluß hat.

Die übliche Methode zur Messung von magnetischen Symmetrien ist die Neutronenbeugung. Sie zeigt - nach Abzug der Nuklearpeaks, für die dasselbe gilt wie für Röntgenbeugung -, ob die magnetische Struktur der gleichen Periodizität genügt wie das Ionengitter, oder ob sie sich erst in Vielfachen der Gitterkonstante wiederholt. In den meisten geordneten Verbindungen erweist sich die chemische und die magnetische Zelle als identisch.

Die Möglichkeit der kristallographischen Symmetrierniedrigung besteht nur von der Gruppentheorie her. Physikalisch ist der Kristall an Plätzen, die bei $T > T_C$ äquivalent waren, auch im geordneten Zustand fast oder völlig äquivalent. Daraus folgt aber, daß auch die (elektrostatischen) Wechselwirkungen, die das magnetische Moment entstehen lassen, zwischen solchen Plätzen - modulo der Zeitumkehr, gegen die das elektrostatische Gitter unempfindlich ist - ineinander transformieren. Dies wiederum bewirkt, daß die entstehenden Spins unter den Operationen der "alten" Raumgruppe ineinander oder ins Negative transformieren. Das heißt:

Die magnetische Symmetrie ordnet sich i.a. der räumlichen Symmetrie unter.

Es ist daher ein gutes Konzept - zumindest wenn sich nach Ausweis der Neutronenbeugung die Translationen nicht ver-

vielfachen -, nur die höchstmöglichen magnetischen Symmetriegruppen in Betracht zu ziehen. Das sind aber genau die, aus denen umgekehrt bei Wegstreichen der Zeitumkehr aus allen Elementen die Raumgruppe entsteht. Man spricht von der zu der Raumgruppe gehörigen "Familie" von magnetischen Gruppen. Durch die Möglichkeit der Antitranslation (d.h. Translation $\times \theta$) ist stets auch die Verdopplung der Kantenlängen der Elementarzelle beim Übergang zur magnetischen Zelle möglich. Das Volumen der Einheitszelle der magnetischen Struktur kann also bis zu 8-mal so groß sein, ohne daß das Prinzip der "höchstmöglichen magnetischen Symmetrie" verletzt wird. Das Translationsgitter ist in einem solchen Fall ein "black and white Bravaisgitter".

Diese Verdopplung kann jedoch ohne Erniedrigung der Raumsymmetrie nur entlang primitiver Achsen des Gitters auftreten, nicht jedoch in zentrierten Flächen. Dort kann nur die Zentrierung mit θ kombinieren.

d) Mögliche Ordnungstypen in α -FeSO₄

Das magnetische Fe²⁺-Ion sitzt im α -FeSO₄ auf dem 4-fachen a)-Platz; alle magnetischen Ionen sind äquivalent. Die konventionelle Zelle kann sich durch die Ordnung nicht vergrößern i) wegen der C-Zentrierung, und ii) da das Fe entlang der primitiven c-Achse von vorneherein ein Gitter halber Periodizität bildet.

Das bedeutet: Falls bei der Ordnungstemperatur die Raumsymmetrie nicht gestört wird, sind alle magnetischen Ionen äquivalent; es gibt 4 ineinander über die magnetische Raumgruppe transformierende Untergitter.

Die Fe-Plätze im α -FeSO₄ sind:

1: (0,0,0); 2: (0,0,1/2); 3: (1/2,1/2,0); 4: (1/2,1/2,1/2).

Es gibt - ohne Rücksicht auf Symmetrieelemente - vier verschiedene Vektorkombinationen der Spins $\underline{S}_1, \underline{S}_2, \underline{S}_3, \underline{S}_4$, die, falls sie ihren maximal möglichen Wert annehmen, uniaxialen

antiferromagnetischen und ferromagnetischen Untergitterstrukturen entsprechen:

$$\begin{array}{ll}
 \underline{F} := \underline{S}_1 + \underline{S}_2 + \underline{S}_3 + \underline{S}_4 & \text{ferromagnetisch} \\
 \underline{A} := \underline{S}_1 - \underline{S}_2 + \underline{S}_3 - \underline{S}_4 & \\
 \underline{C} := \underline{S}_1 + \underline{S}_2 - \underline{S}_3 - \underline{S}_4 & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{antiferromagnetisch} \\
 \underline{G} := \underline{S}_1 - \underline{S}_2 - \underline{S}_3 + \underline{S}_4 &
 \end{array} \quad (1)$$

Diese 4 Vektoren bilden eine Basis des Vektorraums aller innerhalb von 4 Plätzen möglichen geordneten Strukturen. Daher ist bei Symmetriebetrachtungen nur das Verhalten dieser 4 Vektoren interessant. Die drei antiferromagnetischen Moden sind in Fig.2 dargestellt.

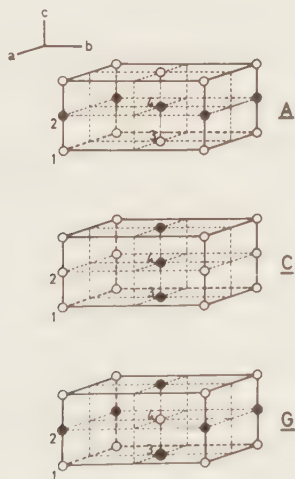


Fig.2 Die drei möglichen antiferromagnetischen uniaxialen Spinstrukturen von α -FeSO₄; O und ● bezeichnen antiparallele Spinrichtungen.

Die Vektoren $\underline{A}$, $\underline{C}$ und $\underline{G}$ sind nur dann ($\pm$)-invariant unter den Cmcm-Operationen, wenn sie in den Hauptachsen liegen; d.h. die einzelnen Komponenten der Vektoren sind invariant, transformieren also nach einer Shubnikov-Gruppe. Die verschiedenen Komponenten eines Vektors transformieren jedoch nach verschiedenen Gruppen (Tab.2).

	A_x	A_y	A_z	C_x	C_y	C_z	G_x	G_y	G_z
m ($\underline{1a}$)	+	-	-	+	-	-	+	-	-
c	+	-	+	-	+	-	+	-	+
m ($\underline{1c}$)	+	+	-	-	-	+	+	+	-
z	+	+	+	-	-	-	-	-	-
magnet. Raumgr.	Cmcm	C $\bar{m}$ cm	C $\bar{m}$ c $\bar{m}$	C $\bar{p}$ m $\bar{c}$ m	C $\bar{p}$ $\bar{m}$ c $\bar{m}$	C $\bar{p}$ $\bar{m}$ c $\bar{m}$	C $\bar{p}$ cm	C $\bar{p}$ $\bar{m}$ cm	C $\bar{p}$ $\bar{m}$ c $\bar{m}$

Tab.2 Transformation der invarianten Spinstrukturen unter Cmcm (z ist die Zentrierung ($\underline{a}+\underline{b}$)/2)

Ein Spinmodus $\underline{A}$ ("layer structure") kann also nur zu einer kollinearen Spinanordnung führen, da keine der $\underline{A}$ -Komponenten mit irgendeiner anderen Vektorkomponente gleich transformiert. $\underline{A}$ behält das C-zentrierte Bravaisgitter bei. Ebenso können C_x und G_x nur jeweils isoliert auftreten.

Der Grund dafür ist die C_2 -Achse durch das Fe-Ion, die - auch als Antiachse - nur Spins senkrecht oder parallel zur Achse erlaubt.

Koppeln können dagegen unter den antiferromagnetischen Moden C_y und G_z sowie G_y und C_z ; d.h. in der $\underline{c}$ -Ebene sind auch koplanare Strukturen möglich.

Der ferromagnetische Modus, dessen Transformationsverhalten hier nicht angegeben wurde (da bekannt ist, daß α -FeSO₄ antiferromagnetisch ordnet), kann ebenfalls nur komponentenweise und isoliert auftreten; d.h. innerhalb der a)-Plätze

sind in Cmcm keine schwach ferromagnetischen Strukturen möglich. Dagegen könnte reiner Ferromagnetismus - von der Symmetrie her - auftreten.

Untergitter mit d r e i nichtverschwindenden Komponenten in den Hauptachsenrichtungen sind durch die Kristallstruktur bei α -FeSO₄ ausgeschlossen.

Bei $\underline{G}$ und $\underline{C}$ ist die C-Zentrierung in die Antizentrierung übergegangen; die magnetischen Ionen bilden jetzt zwei zentriert ineinanderstehende primitiv rhombische Gitter. Dieses zweifarbige Bravaisgitter heißt C_p. Bei der Angabe der unabhängigen Elemente in der magnetischen Raumgruppe bedeutet der Strich jeweils das entsprechende Antielement.

e) Neutronenbeugungsmessung an α -FeSO₄

Die Frage, welche der 7 möglichen antiferromagnetischen Strukturen A_x, A_y, A_z, C_x, G_x, C_y + G_z, C_z + G_y vorliegt, wird experimentell durch Neutronenbeugung entschieden.

Abgesehen von einem möglichen Kernstreuungsbeitrag, dessen Größe durch die gleichen Auswahl- und Intensitätsregeln beherrscht wird wie die Röntgenbeugung, ergibt sich für die durch Wechselwirkung der magnetischen Momente von Ionen- und Neutronenspin in den hkl-Peak abgebeugte Intensität aus dem "magnetischen Strukturfaktor":

$$F_{hkl} = \sum_j p_j \underline{q}_j \exp \left\{ 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right\}$$

j über alle magnetischen Ionen der Elementarzelle

(x_j, y_j, z_j): Koordinaten des j-ten Ions

p_j : magnetische Streuamplitude des j-ten Ions

$\underline{q}_j$: magnetischer Wechselwirkungsvektor
des j-ten Ions

$$\underline{q}_j = \underline{e}(\underline{e} \cdot \underline{S}_j) - \underline{S}_j$$

$\underline{S}_j$: magnetisches Moment des j-ten Ions

$\underline{e}$: Einheitsstreuvektor: (h/a, k/b, l/c)

Die (hkl)-Intensität ergibt sich aus dem Quadrat des F-Vektors:

$$|F_{hkl}|^2 \sim \sum_{j,k} [\underline{S}_j \underline{S}_k - (\underline{e} \underline{S}_j) (\underline{e} \underline{S}_k)] \exp(2\pi i m) \quad (2)$$

$$wo: m = h(x_j - x_k) + k(y_j - y_k) + l(z_j - z_k)$$

(wenn nicht mehrere nichtäquivalente magnetische Ionen vorliegen, ist p_j unabhängig von j und kann wegfallen).

Die Intensität hängt also i) von der Orientierung der magnetischen Momente zu den Kristallachsen und ii) von der gegenseitigen Orientierung der Spins in der Zelle ab.

Für jeden antiferromagnetischen Basisvektor ergeben sich bei Einsetzen in (2) Auswahlregeln. Die Bedingungen für das Verschwinden eines Peaks sind wegen des Auftretens der Wechselwirkungsvektoren $\underline{q}$ spezieller als bei reiner Strukturbeugung; die magnetischen Auswahlregeln sind entweder eine Untermenge der Röntgenregeln oder sie sind diesen fremd.

Im zweiten Fall macht sich die magnetische Ordnung durch zusätzliche Peaks gegenüber dem paramagnetischen Zustand bemerkbar, im ersten Fall ändern sich die Intensitätsverhältnisse der paramagnetischen Linien. Gelingt es, alle magnetischen Reflexe in der chemischen Einheitszelle zu indizieren, so liegt aufgrund der Auswahlregeln dieser Linien der magnetische Modus fest.

Die Untergitterstruktur der Cmc₂m-Formen von Fe-, Ni- und CoSO₄ wurde 1961 von Frazer und Brown [7] durch Neutronenbeugung bestimmt. Bei α -FeSO₄ fanden die Autoren über die Auswahlregeln des magnetischen Spektrums eine reine C-Struktur.

Aus den Peak-Intensitäten ergab sich als Spinrichtung die b -Achse (Fig.3). Es gilt: $\underline{S}_1 = \underline{S}_2 = -\underline{S}_3 = -\underline{S}_4$. Ein Beitrag des G_z -Modus, der symmetrierlaubt wäre, liegt nicht vor; die Spinrichtung ist mit einem Fehler von $\pm 2^\circ$ genau die b -Achse.

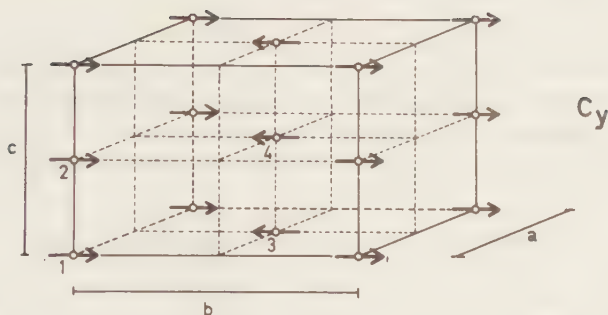


Fig.3 Antiferromagnetische Struktur von α - FeSO_4 ; antiferromagnetische Schichten, ferromagnetisch gekoppelt.

f) Magnetische Strukturen der isomorphen Sulfate

Beim isomorphen CoSO_4 ist, im Gegensatz zum Eisensalz, die C_y - G_z -Kopplung verwirklicht [7]. Die magnetischen Momente von α - CoSO_4 ¹⁾ liegen in der b - c -Ebene mit einem Winkel von 25° zur y -Achse.

α - NiSO_4 ¹⁾ zeigt wie α - FeSO_4 eine reine C_y -Struktur [7].

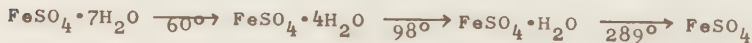
α - MnSO_4 ¹⁾ hat eine antiferromagnetische Spiralstruktur [8], die sich erst nach 6 Gitterkonstanten wiederholt. Bei dieser Substanz ist also die magnetische Raumgruppe keine aus der $Cmcm$ -Familie; die Symmetrie wird bei der Sprungtemperatur erniedrigt. Der Kristall bekommt - zumindest prinzipiell - neue Freiheitsgrade.

¹⁾ α steht für $Cmcm$, FeSO_4 -Gitter; es bedeutet nicht notwendig, daß mehrere Modifikationen existieren.

I.2 α -FeSO₄: Mössbauermessungen

I.2.A) Darstellung

α -FeSO₄ wurde in Pulverform dargestellt durch Entwässern des Eisenvitriols FeSO₄·7H₂O unter trockenem Stickstoffstrom. Die 7 Mole Wasser werden in mehreren Fraktionen abgespalten:



Die Zersetzungstemperaturen sind abhängig vom äußeren Druck. Sauerstoff muß, ebenso wie Wasser, bei der Reaktion ausgeschlossen werden, da sonst vorwiegend Oxidationsprodukte entstehen [9].

Nachwiegen der Substanz nach der Entwässerung ergab genau ($\pm$ einige %) den Gewichtsverlust von 7H₂O. Die Proben wurden durch Debye-Scherrer-Aufnahmen als reines α -FeSO₄ identifiziert [2].

I.2.B) Mössbauerspektrum bei 4.2K

a) Auswertung

Das Mössbauerspektrum von α -FeSO₄ bei 4.2K zeigt Fig.4.

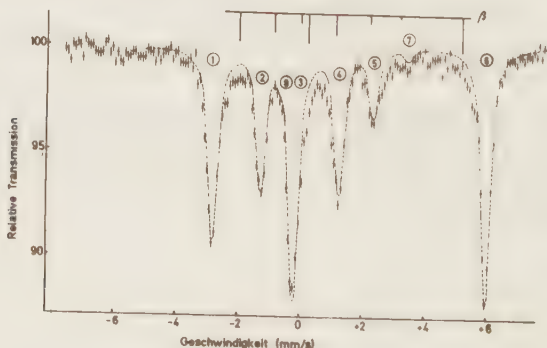
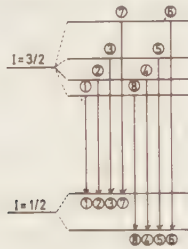


Fig.4 Mössbauerspektrum von α -FeSO₄ bei 4.2K; das theoretische Spektrum wurde berechnet für: $H_1 = 212$ kG, $eQV_{zz}/2 = 3.08$ mm/s, $\eta = 18.7^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\eta = 0.765$. Die Messung zeigt einen geringen Anteil ($< 5\%$) von β -FeSO₄ (s.II, Fig.24); das reine β -FeSO₄-Spektrum bei 4.2K ist oben angedeutet.

Bei einer magnetisch geordneten Fe^{2+} -Substanz liegt elektrische und magnetische Wechselwirkung gleicher Größenordnung vor. Bezeichnet man die zu den einzelnen Übergängen gehörigen Linien mit Ziffern 1...8 (Fig.5), so gelten - in Richtung positiver Energie gezählt - folgende Gleichungen und Ungleichungen zwischen den Linienlagen:



^{57}Fe (14,4 keV)

$$\begin{aligned} 2 - 1 &= 4 - 8 \\ 3 - 2 &= 5 - 4 \\ 7 - 3 &= 6 - 5 \\ 7 - 2 &= 6 - 4 \\ 3 - 1 &= 5 - 8 \\ 7 - 1 &= 6 - 8 \\ 8 - 1 &= 4 - 2 = 5 - 3 = 6 - 7 \end{aligned} \quad (3)$$

Fig.5 Mössbauerübergänge
im ^{57}Fe -Kern

$$\begin{aligned} 6 > 5 > 4 > 8; \quad 7 > 3 > 2 > 1; \\ 8 > 1; \quad 4 > 2; \quad 5 > 3; \quad 6 > 7; \end{aligned} \quad (4)$$

Befinden sich in einer Substanz nur Ionen mit solchen magnetischen und elektrischen Kernortverhältnissen, die für den Mössbauereffekt ununterscheidbar sind, so erhält man ein eindeutiges 8-Linien-Mössbauerspektrum, das sich i.a. mit Hilfe obiger Beziehungen (3,4) indizieren läßt.

Für das Kernniveauschema und damit für die Linienlagen im Spektrum sind nur die Größe und die Relativorientierung von Magnetfeld und elektrischem Feldgradienten am Ort des Fe-Kerns verantwortlich, nicht jedoch die Orientierung gegen äußere Bezugssysteme (Kristallachsen, äußeres Feld, Beobachtungsrichtung).

Da im $\alpha\text{-FeSO}_4$ alle Fe-Ionen auseinander durch magnetische Äquivalenzoperationen hervorgehen, transformieren auch deren Kernort-EFG's sowie die Spins und Bahndrehimpulse ineinander. Das innere Feld kann sich an zwei Plätzen nur durch die Orientierung (ϑ, φ oder $\tilde{\vartheta} - \vartheta, \tilde{\vartheta} + \varphi$) im EFG-System unterscheiden. Da im charakteristischen Polynom des Kernspinhamiltonian nur $\sin^2 \vartheta$ und $\cos 2\varphi$ [10] stehen, liefert der Fe-Kern in beiden Fällen dasselbe Mössbauerspektrum.

Von den Linien 1...8 (Fig.5) sind zur Festlegung der Kernniveaus drei überflüssig. Mit den Linienlagen sind die Eigenwerte des Kerns bekannt; man kann also über den Vietaschen Satz das charakteristische Polynom des 3/2-Zustandes berechnen [10].

Die Koeffizienten des Polynoms sind Funktionen der Kernortverhältnisse: H_1 : inneres Feld; V_{zz} : elektrischer Feldgradient entlang der Hauptachse; η : Asymmetrie des EFG; ν : Polar- und φ : Azimutwinkel von H_1 im EFG-System.

Diese 5 Parameter lassen sich aus der Grundzustandsaufspaltung und den drei bekannten Niveauabständen des angeregten Zustands, die sich in 3 nichtverschwindenden 3/2-Polynomkoeffizienten wiederfinden, nicht eindeutig berechnen.

Wegen der speziellen Struktur der resultierenden Gleichungen kann man jedoch H_1 und $\Delta E_Q = eQV_{zz} / 2 \cdot \sqrt{1+\eta^2/3}$ stets eindeutig aus den Lagen entnehmen, während sich eQV_{zz} , ν und φ nur als Funktion von η darstellen lassen. Diese Vieldeutigkeit läßt sich beim Pulverspektrum auch nicht durch Auswertung der Intensitäten beheben, denn alle Kernortverhältnisse, die zu den gleichen Lagen führen, führen beim Pulver auch zu gleichen Intensitäten [11].

Die Vieldeutigkeit läßt sich beseitigen, wenn man

- i) die Spinstruktur und damit die Richtung des inneren Feldes im Kristallsystem kennt (s.u.), und
- ii) die Punktsymmetrie um das Fe-Ion höher ist als i, so daß man die Lage des EFG im Kristall einschränken oder festlegen kann.

Die Beziehung zwischen Spinstruktur und innerem Feld wird durch folgende Überlegung hergestellt:

Der Hamiltonian des Fe^{2+} -Ions im Kristall lautet:

$$H = H_0 + V_{\text{cryst}} + \hbar \underline{L} \cdot \underline{S} + \underline{h}_m \cdot \langle \underline{s} \rangle \cdot \underline{S} \quad (5)$$

Die magnetische Austauschwechselwirkung ist als Heisenbergsche Spin-Spin-WW in der Weisschen Molekularfeldnäherung angesetzt. $\underline{h}_m$ ist das "Austauschfeld". Auch die Wirkung des

Bahndrehimpulses auf den Spin läßt sich durch ein Magnetfeld $\underline{h}_L$ mit $\hbar \cdot \langle L \rangle = g_L \hbar \cdot \langle S \rangle = \langle L \rangle \cdot \underline{h}_L$ darstellen.

Der Spin ist also der Wechselwirkung:

$$H' = (\langle L \rangle \underline{h}_L + \langle S \rangle \underline{h}_m) \cdot \underline{S} = \tilde{\underline{H}} \cdot \underline{S} \quad (6)$$

unterworfen.

Für allgemeine Richtungen von $\underline{h}_L$ und $\underline{h}_m$ ist dies in Fig. 6 dargestellt.

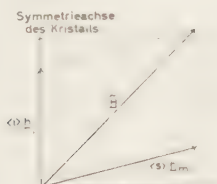


Fig. 6 Vektoraddition der am Spin im magnetisch geordneten Kristall angreifenden Felder

Der Kristall ist im Grundzustand, wenn $\underline{S} \parallel \tilde{\underline{H}}$; d.h. aber, $\underline{S}$ wäre - wenn die Felder Richtungen wie in Fig. 6 haben - nicht parallel zu $\underline{h}_m$. Dies widerspricht der Selbstkonsistenz der Austauschwechselwirkung; denn bei isotropem Austausch liegt das "Feld" der Spin-Spin-WW in oder entgegen der Spinrichtung der Nachbarn (je nachdem, ob Ferro- oder Antiferromagnetismus vorliegt); d.h. Spin und Austauschfeld sind kollinear.

Die einzige Situation, in der keine Drehmomente auf den Spin ausgeübt werden, und bei der gleichzeitig die Energie minimal werden kann, ist die Parallelstellung von $\underline{h}_L$ und $\underline{h}_m$, d.h. aber $\underline{L} \parallel \underline{S}$.

Da andererseits der Bahndrehimpuls an die Symmetrieachsen des Kristalls gebunden ist, gilt (in der Molekularfeldnäherung):

Im geordneten Zustand liegen $\underline{L}$ und $\underline{S}$ parallel und, falls vorhanden, in Richtungen, die durch Symmetrie ausgezeichnet sind.

b) Einschränkung der Kernortparameter über die Punktsymmetrie des Fe^{2+} -Platzes

Die Umgebung von Fe^{2+} in $\alpha\text{-FeSO}_4$ hat die Symmetrie $2/m$ (Tab.1). Das magnetische Moment $\underline{m}$ liegt senkrecht zur C_2 -Achse (Fig.3) in der Spiegelebene. Wegen der reinen C_2 -Struktur gilt nach obiger Überlegung: $\underline{L} \parallel [010]$ und $\underline{S} \parallel [010]$. Folglich liegt auch das effektive Kernortfeld in x-Richtung. Der Spin-Dipol-Beitrag zum inneren Feld, der nur im axialen Fall prop. $\langle S \rangle$ ist, wird bei dieser Überlegung vernachlässigt.

Andererseits läßt sich über die Kenntnis der lokalen Symmetrie auch die Lage des EFG einschränken: Der EFG hat mindestens die Symmetrie der kristallographischen Umgebung, denn die Umgebungssymmetrie ist gleich der Symmetrie des elektronischen Hamiltonian und damit gleich der der resultierenden Hüllenladungsdichte des Ions. Diese bestimmt das Transformationsverhalten des elektrischen Feldes und des elektrischen Feldgradienten am Kernort. Also sind alle Deckungsoperationen der Kristallumgebung auch Deckungsoperationen des EFG.

Andererseits hat der EFG die Symmetrie D_{2h} (mmm) bzw. deren Entartungen: axial und kugelsymmetrisch (daher ist der EFG bei oktaedrischer Umgebung sphärisch; d.h. aber - wegen der Poisson-Gleichung - er verschwindet. In allen Fällen, in denen die Umgebung eine Achse C_n mit $n > 2$ enthält, kann sich der EFG dieser Symmetrie nur durch Axialität ($\eta = 0$) anpassen. Bei rhombischer oder tieferer Punktsymmetrie ist η i.a. $\neq 0$. Der EFG besitzt - je nach Zahl der Drehachsen der Umgebung - drei, einen oder keinen Orientierungsfreiheitsgrad).

Im $\alpha\text{-FeSO}_4$ ist wegen der C_{2h} -Symmetrie um das Fe^{2+} -Ion die EFG-Achse festgelegt (in $[100]$). Das innere Feld steht senkrecht zu $[100]$ in y-Richtung.

Sei $\mathcal{K}, \eta, \zeta$ das EFG-System und ϑ und φ die Orientierung von $\underline{H}_1$ in diesem System. So bleiben drei Möglichkeiten für (ϑ, φ) , je nachdem, welche Achse des EFG in die C_2 -Achse des Kristalls fällt (s. Fig.3):

$$\begin{aligned} \eta \| x &\longrightarrow \psi \text{ bel.}, \quad \varphi = 90^\circ \\ \eta \| x &\longrightarrow \psi \text{ bel.}, \quad \varphi = 0^\circ \\ \eta \| x &\longrightarrow \psi = 90^\circ, \quad \varphi \text{ bel.} \end{aligned} \quad (7)$$

Dadurch ist auch der letzte freie Parameter η - festgelegt. Man findet ihn, indem man in den $\psi = f(\eta)$ - und $\varphi = f(\eta)$ -Kurven, die sich durch die Lagenauswertung ergeben, nach Winkeln sucht, die (7) erfüllen.

Die Auswertung des α -FeSO₄-Spektrums (Fig.4) liefert folgende Ergebnisse:

Die in Fig.4 angegebene Linienindizierung ist unter Beachtung von (3,4) die einzig mögliche. Durch Vergleich mit einer Eichmessung an metallischem Eisen ergibt sich:

$$H_1 = 212 \pm 3 \text{ kG}$$

Auch die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = eQV_{zz} / 2 \cdot \sqrt{1+\eta^2/3}$ läßt sich bei jedem 8-Linienspektrum unmittelbar aus den Lagen entnehmen:

Der Koeffizient des quadratischen Gliedes der Eigenwertgleichung ergibt sich zu $[10]$:

$$A_2 = -1/2 \cdot \sum_{i=1}^4 E_i^2, \quad$$

wo E_i die Eigenwerte des 3/2-Niveaus sind.

A_2 bestimmt sich explizit aus dem 3/2-Hamiltonian zu $[10]$:

$$A_2 = -5/2 \cdot (2\mu_a \cdot H/3)^2 - (eQV_{zz}/4 \cdot \sqrt{1+\eta^2/3})^2$$

$$\text{Man sieht: } \sum_i E_i^2 = \sum_i (E_H)_i^2 + \sum_i (E_E)_i^2,$$

wo $(E_H)_i$ und $(E_E)_i$ die Eigenwerte des Kerns wären, falls nur das elektrische oder nur das magnetische Feld anläge. Die Geometrie der Kernortfelder entfällt also bei Bildung des quadratischen Koeffizienten völlig.

Aus den obigen Gleichungen entnimmt man:

$$(\Delta E_Q)^2 = 2 \cdot (1/4 \cdot \sum_{i,j} (E_i - E_j)^2 - 20/9 \cdot (\mu_a \cdot H)^2), \quad (8)$$

denn mit: $\sum_i E_i = 0$ gilt:

$$\sum_i E_i^2 = 1/4 \cdot \sum_{i < j} (E_i - E_j)^2$$

Diese Energiedifferenzen sind nach Fig.5 darstellbar als Differenzen von Linienlagen. Das 2.Glied aus (8) ist ebenfalls bekannt; damit kennt man ΔE_Q als Funktion der Lagen. Da sich aus (8) nur das Quadrat ergibt, bleibt das $\text{sign}(V_{zz})$ aus den Lagen noch offen.

Bei $\alpha\text{-FeSO}_4$ ist:

$$|\Delta E_Q| = 3.37 \pm 0.025 \text{ mm/s}$$

Aus den restlichen beiden nichtverschwindenden Polynomkoeffizienten folgen die Winkel θ und φ in Abhängigkeit von η . Diese Winkel ergeben für das Spektrum (Fig.4) für kein η reelle Werte, falls $V_{zz} < 0$. Also ist V_{zz} positiv. η läßt sich über (7) festlegen. Es zeigt sich, daß $\theta = 90^\circ$ für kein η erreichbar ist. D.h. die Hauptachse des EFG liegt senkrecht zur C_2 -Achse. $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ sind beide möglich.

Die restlichen Parameter für diese Fälle sind:

- i) $\varphi = 0^\circ$: $\eta = 0.285 \pm 0.075$; $\theta = 25.4 \pm 0.5^\circ$;
 $eQV_{zz}/2 = 3.325 \pm 0.026 \text{ mm/s}$
- ii) $\varphi = 90^\circ$: $\eta = 0.765 \pm 0.765$; $\theta = 18.7 \pm 1.9^\circ$;
 $eQV_{zz}/2 = 3.082 \pm 0.024 \text{ mm/s}$
- (9)

c) Festlegung der Kernortparameter über das Kristallfeld; Berechnung des Hüllengrundzustandes

Welcher Datensatz aus (9) zutrifft, läßt sich über Kristallfeldüberlegungen entscheiden. In Fig.7 ist die nächste Umgebung des Fe^{2+} - Ions im $\alpha\text{-FeSO}_4$ dargestellt.

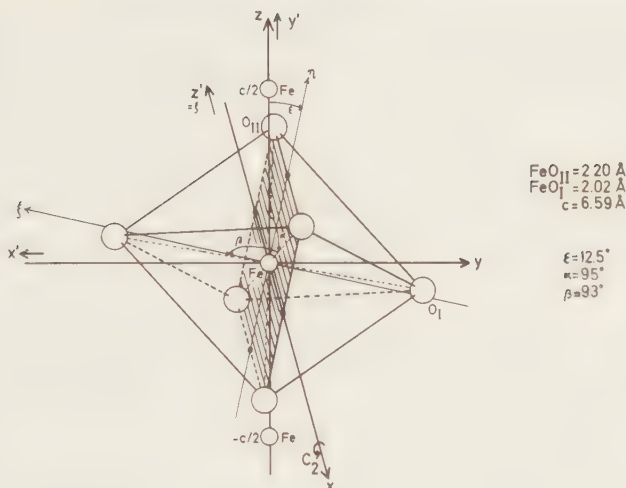


Fig.7 Erste Nachbarschale des Fe^{2+} -Ions im $\alpha\text{-FeSO}_4$

Die erste Nachbarschale bildet ein verzerktes Sauerstoffoktaeder, das entlang der $\text{O}_I\text{-O}_I$ -Achse um 10% gegenüber den anderen Achsen gestaucht ist.

Vernachlässigt man i) alle weiteren Verzerrungen, und ii) die Verdrehung des Oktaeders gegen die y-Achse, so bedeutet dies einen axialen Gitter-EFG mit $V_{xx}=V_{zz} > 0$ und $V_{yy} < 0$.

Die Axialität wird gestört durch die starke Verdünnung negativer Ladung in z-Richtung, verursacht durch die nächsten Fe^{2+} im Abstand $c/2$. Das bedeutet, daß V_{zz} stark positiv wird gegen V_{xx} , so daß insgesamt $V_{zz} > 0$, $V_{yy} < 0$ und $V_{xx} \approx 0$ für den Liganden-EFG zu erwarten ist.

Dies wird bestätigt durch eine numerische Auswertung des Kristallfeldes um das Fe^{2+} -Ion im Punktladungsmodell, die in dieser Arbeit vorgenommen wurde. Das Ergebnis ist ein Gitter-EFG, dessen größte Achse V_{zz} positiv ist, V_{yy} ist negativ. Beide liegen in der y-z-Ebene des Kristalls. V_{xx} fällt in die zweizählige x-Achse. V_{zz} ist gegen die positive z-Achse um $+4.6^\circ$ verdreht, η ist 0.96.

Für den am Fe^{2+} -Kernort gemessenen EFG ist jedoch im wesentlichen die eigene Hülle und nicht das Gitter verantwortlich. Bei den folgenden Überlegungen wird der Kristall-EFG vernachlässigt.

Innerhalb der 5D -Konfigurationen des Fe -Ions bilden sich bei oktaedrischer Umgebung ein 3-fach entarteter $\text{T}_{2\text{g}}$ - und ein zweifach entarteter E_{g} -Bahnzustand aus. Der Grundzustand ist das Triplett. Symmetrierniedrigung führt zur teilweisen (axial) oder völligen Aufhebung der Entartung.

Im $\alpha\text{-FeSO}_4$ ist von der exakten O_h -Symmetrie die Untergruppe $\text{C}_{2\text{h}}$ um das Fe^{2+} verblieben. Wir gehen im Kristall zu Achsen x' , y' , z' über (Fig.7), die dieser Gruppe angepaßt sind (z' in C_2 -Richtung):

$$x' = -y; \quad y' = z; \quad z' = -x$$

Als "Eigensystem" des verzerrten Oktaeders bezeichnen wir ein System, das um die z' -Achse soweit gekippt ist, daß die neue x - y -Ebene in die Oktaeder-Mittelebene fällt. Dieses System habe die Achsen ξ, η, ζ :

$$\begin{aligned} \xi &= x' \cos \varepsilon + y' \sin \varepsilon \\ \eta &= -x' \sin \varepsilon + y' \cos \varepsilon \\ \zeta &= z' \end{aligned} \quad (10)$$

Im Eigensystem läßt sich mit den Oktaedereigenzuständen argumentieren.

Die dominierende Verzerrung des Oktaeders ist die $\text{O}_\text{I}-\text{O}_\text{I}$ -Stauchung. Das bedeutet, daß stets der "axiale Grundzustand", d.i. $\psi_1 = |\xi^2 - \eta^2\rangle$, ganz überwiegend zum Grundzustand beitragen muß. Die beiden anderen T_2 -Zustände:

$\psi_\text{A} = 1/\sqrt{2} (|\xi\zeta\rangle + |\xi\eta\rangle)$ und $\psi_\text{B} = 1/\sqrt{2} (|\xi\eta\rangle - |\xi\zeta\rangle)$ rutschen nach oben, bleiben aber im axialen Fall entartet.

Der Zustand ψ_1 wird zusätzlich begünstigt durch die starke Attraktion der Nachbar-Eisen-Ionen (auf der y' -Achse) für die Valenzelektronen. Auch das E_{g} -Dublett $\psi_4 = |\xi^2 - \tau^2\rangle$ und $\psi_5 = |\eta\zeta\rangle$ spaltet im axialen Feld auf.

Durch weitere Verzerrungen im Oktaeder (z.B. liegen die O_I nicht genau auf der ξ -Achse) und durch den Einfluß der entfernteren Gitterschalen bleibt der Zustand ψ_1 als Grundzustand nicht rein; es mischen andere Zustände bei, die in C_{2h} gleich transformieren.

Die oktaedrischen Zustände transformieren in $2/m$ folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= |\xi^2 - \eta^2\rangle, \psi_2 = |\xi\eta\rangle, \psi_4 = |3\xi^2 - r^2\rangle \text{ nach } A_1 \\ \psi_3 &= |\xi\zeta\rangle, \psi_5 = |\xi\eta\rangle \text{ nach } B_1 \end{aligned}$$

D.h. die Zustände ψ_A und ψ_B sind symmetrieverboten. Zum Grundzustand ψ_1 kann nur $\psi_2 = 1/\sqrt{2}(\psi_A + \psi_B) = |\xi\eta\rangle$ und $\psi_4 = |3\xi^2 - r^2\rangle$ beimischen; letzterer jedoch nur mit sehr kleiner Amplitude, da ψ_4 wegen der axialen Stauchung der energetisch höchste Bahnzustand ist.

Der Bahngrundzustand sei:

$$\begin{aligned} \psi_g &= p\psi_1 + q\psi_4 + r\psi_4 \\ \text{also: } \psi_g &= p\sqrt{3}/2(\xi^2 - \eta^2) + q\cdot\frac{1}{2}(3\xi^2 - r^2) + r\sqrt{3}\xi\eta \end{aligned} \quad (11)$$

Da eine Kristallfeldrechnung zweckmäßigerweise in den Kristallkoordinaten erfolgt, ist es angebracht, ψ_g in den auf das $x'-y'-z'$ -System bezogenen Zuständen: $|x'y'\rangle$, $|y'z'\rangle$, $|x'z'\rangle$, $|3z'^2 - r'^2\rangle$, $|x'^2 - y'^2\rangle$ zu schreiben.

Unter C_{2h} mischen aus diesen Zuständen:

$$\begin{aligned} \text{i) } &|x'y'\rangle, |x'^2 - y'^2\rangle \text{ und } |3z'^2 - r'^2\rangle \\ \text{ii) } &|x'z'\rangle, |y'z'\rangle \end{aligned}$$

ψ_g schreibt sich also in den $x'-y'-z'$ -Zuständen:

$$\psi_g = \alpha\sqrt{3}x'y' + \beta\frac{\sqrt{3}}{2}(x'^2 - y'^2) + \gamma\cdot\frac{1}{2}(3z'^2 - r'^2) \quad (12)$$

Durch Anwendung der Transformation (10) zeigt man, daß die Koeffizienten aus (11) und (12) ineinander übergehen durch:

$$\begin{aligned}
 a) \quad \alpha &= a \sin 2\xi + r \cos 2\xi \\
 b) \quad \beta &= a \cos 2\xi - r \sin 2\xi \\
 c) \quad \gamma &= \frac{\sqrt{3}}{2} p - a/2
 \end{aligned}
 \quad \text{wo: } a = p/2 + q \cdot \sqrt{3}/2 \quad (13)$$

ψ_g erzeugt am Kernort den EFG V_{ij} . Durch Ausnützen der Äquivalenz zwischen V_{ij} und dem Operator $L_{ij} = 1/2 \cdot (L_i L_j + L_j L_i) - 1/3 \cdot L \cdot (L+1) \cdot \delta_{ij}$ [12] erhält man aus (12):

$$(V_{ij}) = \begin{matrix} & x' & y' & z' \\ \begin{matrix} x' \\ y' \\ z' \end{matrix} & \begin{pmatrix} 2\gamma^2 + 2\sqrt{3}\beta\gamma - 1 & 2\sqrt{3}\alpha\gamma & 0 \\ 2\sqrt{3}\alpha\gamma & 2\gamma^2 - 2\sqrt{3}\beta\gamma - 1 & 0 \\ 0 & 0 & -4\gamma^2 + 2 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (14)$$

Nach Diagonalisierung ist daraus zu entnehmen: die z -Achse von V_{ij} liegt in z' -Richtung, die x - und die y -Achse sind gegen die x' - und die y' -Achse um φ_{EFG} :

$$\tan 2\varphi_{\text{EFG}} = \alpha / \beta \quad \text{mit } \pi/4 > \varphi_{\text{EFG}} > -\pi/4 \quad (15)$$

verdreht.

Bei der Berechnung der EFG-Asymmetrie ist eine Fallunterscheidung nötig: Je nachdem, welche Achse V_{ii} die betragsgrößte ist, ergeben sich folgende η 's (Tab.3):

größte Achse in Richtung	Hauptwert- reihenfolge	η
x	$z > y$ $y > z$	$\pm (1 + 2 \frac{A-B \cdot \text{sign}(\beta\gamma)}{A+B \cdot \text{sign}(\beta\gamma)})$
y	$z > x$ $x > z$	$\pm (1 + 2 \frac{A+B \cdot \text{sign}(\beta\gamma)}{A-B \cdot \text{sign}(\beta\gamma)})$
z	$y > x$ $x > y$	$\pm (B/A \cdot \text{sign}(\alpha\gamma))$

wo:

$$\begin{aligned}
 A &= 2\gamma^2 - 1 \\
 B &= 2\sqrt{3}|\gamma|/\sqrt{1-\gamma^2}
 \end{aligned}$$

Tab.3 Asymmetrieparameter η des Zustandes (12) in Abhängigkeit von der Betragsreihenfolge der Hauptachsen

Es fällt auf, daß die verschiedenen Mischparameter getrennt in die beiden EFG-Größen φ_{EFG} und η eingehen. Insbesondere ist

die Asymmetrie nur von der Amplitude γ von $|3z'^2 - r^2|$ abhängig. In Fig.8 ist $\eta = f(\gamma)$ aufgetragen.

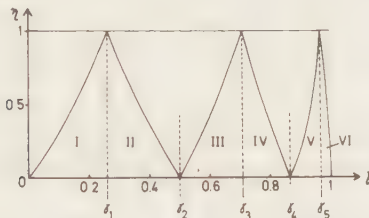


Fig.8 Abhängigkeit der EFG-Asymmetrie η von γ ;

$$\gamma_1 = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4}} ; \gamma_2 = 1/2 ; \gamma_3 = 1/\sqrt{2} ;$$

$$\gamma_4 = \sqrt{3}/2 ; \gamma_5 = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{4}}$$

In den Bereichen I...VI wechseln sowohl die Rolle der größten EFG-Achse als auch das Vorzeichen des Hauptwertes. Die Reihenfolge der Beträge der Hauptwerte ist außer von den Beträgen auch von den Vorzeichen gewisser Parameterkombinationen abhängig (Tab.4). In Tab.4 ist auch angegeben, wie die x' -Achse im EFG-System liegt, nachdem die Achsen V_{11} , V_{22} , V_{33} in konventioneller Weise umbenannt sind ($|V_{11}| < |V_{22}| < |V_{33}|$).

Bereich	Vorz.d.Mischparameter	Hauptwertreihenf.	sign(V_{33})	Orient. von x' in V_{11}, V_{22}, V_{33}
I	$\alpha\gamma > 0$	z, η, κ	+ 1	$\vartheta = 90^\circ$
	$\alpha\gamma < 0$	z, κ, η	- 1	
II	$\beta\gamma > 0$	η, z, κ	- 1	$\varphi = 0^\circ$
	$\beta\gamma < 0$	κ, z, η	+ 1	
III	$\beta\gamma > 0$	η, κ, z	- 1	$\varphi = 90^\circ$
	$\beta\gamma < 0$	κ, η, z	+ 1	
IV	$\beta\gamma > 0$	κ, η, z	+ 1	$\varphi = 90^\circ$
	$\beta\gamma < 0$	η, κ, z	- 1	
V	$\beta\gamma > 0$	κ, z, η	+ 1	$\varphi = 0^\circ$
	$\beta\gamma < 0$	η, z, κ	- 1	
VI	$\alpha\gamma > 0$	z, κ, η	- 1	$\vartheta = 90^\circ$
	$\alpha\gamma < 0$	z, η, κ	+ 1	

Tab.4 Abhängigkeit der EFG-Orientierung von γ

Die richtigen γ -Bereiche für die Winkelsätze (7) findet man durch folgende Überlegung: Vergibt man die Oktaederdrehung, so ist ξ, η, ζ identisch mit x', y', z' . Der reine Zustand $|\xi^2 - \eta^2\rangle$ heißt dann:

$$\psi = \frac{\sqrt{3}}{2} (z'^2 - y'^2) = 1/2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} (x'^2 - y'^2) + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 1/2 (3z'^2 - r^2)$$

Nach (12) folgt: $\beta = 1/2$; $\gamma = \sqrt{3}/2$, d.h. $\beta\gamma > 0$

Nur eine gleichgewichtige Beimischung des Zustandes

$$\psi' = 1/2 \cdot (3x'^2 - r^2) = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} (x'^2 - y'^2) - 1/2 \cdot 1/2 \cdot (3z'^2 - r^2)$$

$$(\beta' = \frac{\sqrt{3}}{2}; \gamma' = -1/2)$$

könnte das Vorzeichen von $\beta\gamma$ umkehren. Diese scheidet wegen der großen energetischen Entfernung von ψ' jedoch aus. Wir suchen also einen Grundzustand mit $\beta\gamma > 0$.

Damit ist für die beiden Datensätze (9) $\text{sign}(\beta\gamma)$, $\text{sign}(V_{33})$ und $\varphi = 0^\circ$ bzw 90° bekannt (da das innere Feld in x' -Richtung liegt, ist der Winkel φ aus (9) identisch mit dem in Tab.4 definierten Winkel). Aus Tab.4 ist dann der jeweils einzig mögliche γ -Bereich zu entnehmen. In diesem Bereich kann über das bekannte η der Parameter γ bestimmt werden (Fig.8).

Dies liefert bei:

- i) $\varphi = 0^\circ, \eta = 0.285$, $\text{sign}(V_{33}) = +1$: Bereich V, $\gamma = 0.904$
- ii) $\varphi = 90^\circ, \eta = 0.765$, $\text{sign}(V_{33}) = +1$: Bereich IV, $\gamma = 0.744$

Weiter ist in beiden Fällen der Winkel φ bekannt, den das innere Feld mit der größten EFG-Achse bildet. φ ist, da in i) und ii) V_{xx} der größte Hauptwert ist, gleich dem oben definierten φ_{EFG} .

Aus (13) und (15) läßt sich folgende Gleichung für p und q bilden:

$$\cot 2\xi = \frac{a + r \cdot \tan 2\varphi_{\text{EFG}}}{a \cdot \tan 2\varphi_{\text{EFG}} - r} \quad (16)$$

wo: $a = p/2 + q\sqrt{3}/2$

Gln. (16), (13c) und die Normierung von ψ_g sind drei Gleichungen für p, q, r bei bekanntem Drehwinkel ε des Oktaeders gegen die Kristallachsen, bei bekanntem Winkel ϑ_{EFG} ($= \vartheta$) der EFG-Hauptachse gegen die x'-Achse und bei bekanntem γ (d.h. bekanntem η , s.o.). Nach den genannten Gleichungen läßt sich z.B. p aus den Bestimmungsstücken so berechnen:

$$p = \frac{\sqrt{5}}{2} \gamma + \sqrt{\frac{x(1-\gamma^2)}{4(x+z)}} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } x &= (\tan 2\vartheta_{EFG} + \cot 2\varepsilon)^2 \\ z &= (\tan 2\vartheta_{EFG} \cdot \cot 2\varepsilon - 1)^2 \end{aligned}$$

Für die beiden Sätze (9), zwischen denen entschieden werden soll, ergeben sich (das Vorzeichen von r läßt sich durch (13 a), b) und (15) bestimmen):

$$\begin{aligned} \text{i) } \vartheta &= 25.4^\circ: & p &= 0.9775, & q &= -0.1184, & r &= 0.1854 \\ \text{ii) } \vartheta &= 18.7^\circ: & p &= 0.9708, & q &= 0.1935, & r &= 0.1416 \end{aligned}$$

Aus (13) berechnet man für:

$$\begin{aligned} \text{i) } \alpha &= 0.3318, & \beta &= 0.2967, & \gamma &= 0.904 \\ \text{ii) } \alpha &= 0.4060, & \beta &= 0.5307, & \gamma &= 0.774 \end{aligned}$$

Die an den Grundzustand zu stellende Forderung - $p \approx 1$ - wird von beiden, i) und ii) erfüllt.

Durch die Beimischung q des hochliegenden $|3f^2 - r^2\rangle$ muß das in η -Richtung, d.h. in Richtung der Fe^{2+} -Ionen zeigende Maximum der Elektronendichte des $|f^2 - \eta^2\rangle$ -Zustandes verstärkt werden gegenüber der in ξ -Richtung zeigenden Ladungskonzentration (Fig.7). Da $\frac{\sqrt{3}}{2}(f^2 - \eta^2) < 0$ in η - und > 0 in ξ -Richtung, wird dies durch eine negative Amplitude des Zustandes $1/2(3f^2 - r^2)$ in der $\xi - \eta$ -Ebene geleistet. Also ist $q > 0$.

Damit kann nur ii) der Bahngrundzustand sein.

(Diagonalisiert man die aus den Punktladungsrechnungen im α -FeSO₄ resultierende Kristallfeldenergie numerisch, so liefert auch dies stets Grundzustände, die zu ungefähr gleichen Teilen $|x'^2 - y'^2\rangle$ und $|3z'^2 - r^2\rangle$ enthalten, also $\beta/\gamma \approx 1$)

Damit ist:

$$\begin{aligned} eQV_{zz}/2 &= +3.08 \text{ mm/s}; \quad \mathcal{N}^0 = 18.7^\circ; \quad \varphi = 90^\circ; \quad \eta = 0.765; \\ H_1 &= 212 \text{ kG} \end{aligned} \quad (18)$$

Bei der durchgeführten Kristallfeldrechnung wurde die Spin-Bahnpkopplung vernachlässigt. Sie sollte keine große Rolle spielen für die EFG-Parameter, da wegen der starken Oktaeder-
verzerrung anzunehmen ist, daß die Bahnzustände energetisch weit getrennt sind (dies wird durch die schwache Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung (s. I.2.D)d)) bestätigt). Deshalb wird die elektrische Umgebung des Kerns praktisch nur durch den Bahngrundzustand bestimmt.

d) Vergleich des Spektrums bei 4.2K mit einer früheren Messung

Das mit den Parametern (18) berechnete Pulverspektrum von α -FeSO₄ ist in Fig.4 eingezeichnet. Die Spektren stimmen überein, wenn man von einer geringen Verunreinigung (< 5 %) der Substanz mit β -FeSO₄ (s.II) absieht. Bei den schwächeren Linien bemerkt man Schichtdickeneffekte.

In der Literatur wurde das 4.2K-Spektrum von α -FeSO₄ bisher nur einmal veröffentlicht (Ref.13; Ono, Ito). Durch den großen statistischen Fehler ist bei dieser Messung die Linie ⑤ (Fig.4) nicht erkannt worden.

Ono, Ito setzten $\mathcal{N}^0 = 0^\circ$. Das liegt nahe, da bei $\mathcal{N}^0 = 0^\circ$ das Mössbauerspektrum fast über den gesamten R-Bereich (wenn R das Verhältnis von elektrischer zu magnetischer Aufspaltung ist) so aussieht, als seien die beiden "starken" Linien (① und ⑥ bei R = 0) durch die Quadrupolwechselwirkung lediglich verschoben gegen die restlichen 4 Linien ②, ③, ④, ⑤.

Für $\eta^0 = 0$ und $\eta \neq 0$ können nur die angeregten Kernzustände $m = +3/2$ und $-1/2$ sowie $m = -3/2$ und $+1/2$ mischen. Dies tun sie i.a. nur schwach, da η quadratisch in die Mischung eingeht. Nur bei $|eQV_{zz}/2| \approx 4/3 \cdot \mu_a \cdot H$, d.h. wenn die mischenden Zustände energetisch fast zusammenfallen, sind die Verhältnisse unübersichtlicher.

Ohne Linie (5) hat das vorliegende Spektrum Ähnlichkeit mit einem solchen "verschobenen" Spektrum. Unter dieser Voraussetzung bestimmten Ono, Ito folgende Kernortparameter:

$$\eta = 0.4, \quad eQV_{zz}/2 = +3.6 \text{ mm/s}, \quad H_1 = 189.5 \text{ kG}, \quad \eta^0 = 0^\circ$$

Berechnet man mit diesen Parametern ein Mössbauerspektrum, so passen (unter Ausschluß von (5)) die Intensitäten nicht annähernd zu dem gemessenen $\alpha\text{-FeSO}_4$ -Spektrum.

I.2.c) Magnetic Perturbation Technique (MPT)

a) Grundlagen des Verfahrens

Um das Vorzeichen des Feldgradienten zu bestimmen, gibt es neben der oben gezeigten Auswertung eines Spektrums mit kombinierter elektrischer und magnetischer Wechselwirkung - die Methode der "Magnetic Perturbation Technique".

Dabei wird ausgenutzt, daß bei hohen Temperaturen in paramagnetischen Substanzen praktisch keine inneren Felder mehr entstehen. Für eine Fe^{2+} -Substanz kann man dies anhand von Fig.9 verstehen.

Im Kristallfeld spaltet das $5D$ des Fe^{2+} -Ions auf in 5 Bahnzustände. Ist die Symmetrie um das Ion tiefer als axial, so ist der Grundzustand ein Singulett, dessen Entfernung vom 1. angeregten Bahnzustand bei etwa 10^3 cm^{-1} liegt. Die entstehenden Zustände haben den Bahndrehimpulserwartungswert Null (wegen der Zeitumkehrinvarianz des Kristallfeldoperators).

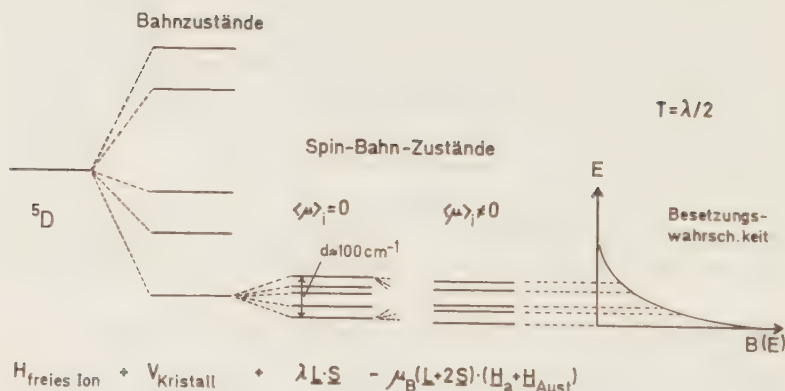


Fig.9 Besetzung der tiefsten Hüllenzustände in Fe^{2+} -Substanzen bei erhöhten Temperaturen

Jeder Bahnzustand ist fünffach spinentartet.

Die Entartung wird durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Aus jedem Bahnsingulett entstehen 5 Spin-Bahn-Zustände, deren Gesamtaufspaltung in der Größenordnung von λ ($\approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$) liegt. Diesen Zuständen sind zu einem kleinen Bruchteil ($\approx 10 \%$) die angeregten Bahnzustände beigemischt. Die Mischung erfolgt so, daß die L -Erwartungswerte der entstehenden (25) Zustände Null bleiben; denn auch $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ist gegen Zeitumkehr symmetrisch. Aus dem gleichen Grund verschwindet $\langle S \rangle$ für alle Zustände.

Erst bei Wirkung eines äußeren Magnetfeldes bzw. einer kollektiven Spin-Wechselwirkung (in der Einzelionennäherung), enthält der Hamiltonian Terme, die bei Zeitumkehr das Vorzeichen ändern. Dadurch entstehen Spin- und Bahnerwartungswerte $\neq 0$, d.h. das Fe^{2+} -Ion bekommt ein magnetisches Moment und ein inneres Feld am Kernort.

Die magnetischen Energien liegen in der Größe von 10 cm^{-1} , so daß fast nur die aus dem Bahngrundzustand stammenden Spin-Bahn-Zustände gemischt werden. Dies kann zu hohen Spin-

erwartungswerten im Magnetfeld führen; denn $\langle S \rangle = 0$ nach Spin-Bahn-Kopplung kommt im wesentlichen dadurch zustande (bei Vernachlässigung der Beimischung höherer Bahnzustände), daß in jedem Zustand $+m_s$ und $-m_s$ etwa gleich vertreten ist. Diese Anteile werden durch die magnetische Wechselwirkung getrennt, wodurch - je nach Größe und Lage des H-Feldes relativ zu den Achsen - ziemlich reine m_s -Zustände entstehen können.

Dagegen bleiben auch bei angelegtem Feld die Bahnerwartungswerte klein, da diese im wesentlichen bestimmt sind durch das Verhältnis $\hbar / v_{\text{cryst}}$.

Nimmt man an, daß der 1. angeregte Bahnzustand weit entfernt liegt - d.h. das Magnetfeld wirkt nur in den untersten 5 Zuständen -, so gilt innerhalb dieser Zustände auch bei angelegtem Feld: $\sum_{i=1}^5 \langle S \rangle_i = 0$ (die unitäre Transformation in den 5 Zuständen läßt die Spur unverändert).

Daher ist bei $T \gg \hbar$ nur noch ein kleiner thermischer $\langle S \rangle$ -Mittelwert zu erwarten. Dagegen ist bei $T = 4\text{K}$ fast nur der tiefste Zustand besetzt; magnetisches Moment und inneres Feld sind hoch.

Falls $T \gg \hbar$, d.h. $\langle \mu \rangle_T = \langle H_1 \rangle_T = 0$ (bei schneller Relaxation), ist beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes nur dieses am Kernort wirksam. Unter dieser Voraussetzung hat Collins [15] die Mössbauerspektren für Pulver in Abhängigkeit von η und H_a / eQV_{zz} berechnet.

b) Form der MPT-Spektren (allgemein)

Die Energie des Kerns in äußeren Feldern liegt bei 0.5...1 mm/s, ist also noch klein gegen die bei Fe^{2+} typische Quadrupolaufspaltung von 3 mm/s. Wenn die elektrische Aufspaltung so stark überwiegt, ist es erlaubt, die Mischungen von $+3/2$ und $+1/2$ sowie von $-3/2$ und $-1/2$ zu vernachlässigen.

Das zugehörige Niveauschema zeigt Fig.10. Die m-Zustände an den Niveaus beziehen sich auf die Hauptachse des Feldgradienten, φ ist der Winkel zwischen $\underline{H}$ - und V_{zz} -Achse.

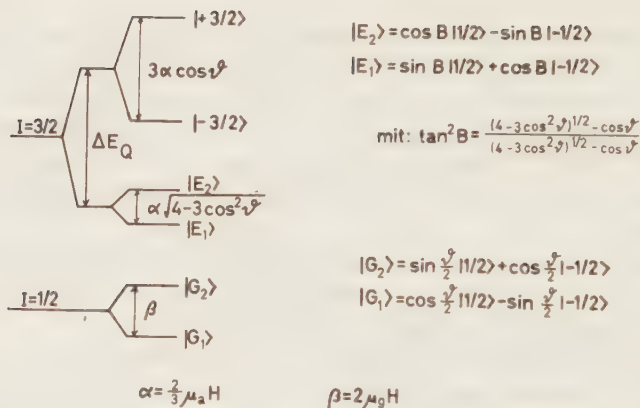


Fig.10 Niveauschema des ^{57}Fe -Kerns bei stark überwiegender Quadrupolwechselwirkung ($\eta = 0$)

Um qualitative Züge des Pulverspektrums zu erhalten, betrachten wir die Einkristallspektren bei einigen Winkeln ϑ . Fig.11 zeigt (für longitudinale Beobachtung) die Fälle a) $\vartheta = 0^\circ$; b) $\vartheta = \vartheta_0$; c) $\vartheta = 90^\circ$. Bei ϑ_0 wird die Aufspaltung des Grundzustandes und die des $|3/2, \pm 3/2\rangle$ -Paares gleich:

$$2 \mu_g \cdot H = 2 \mu_a \cdot H \cos \vartheta \longrightarrow \vartheta = 54.3^\circ$$

Die $|3/2, \pm 1/2\rangle$ -Aufspaltung wird gleich $2 \mu_g \cdot H$ bei:

$$2 \mu_g \cdot H = \frac{2}{3} \mu_a \cdot H \sqrt{4 - 3 \cos^2 \vartheta} \longrightarrow \vartheta = 56^\circ$$

D.h. aber: die beiden Linienpaare $|3/2, \pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ fallen (wegen μ_g/μ_a von ^{57}Fe) bei demselben Winkel ϑ_0 energetisch zusammen wie die Linien $|1/2, \pm 1/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$.

Das Pulverspektrum ergibt sich durch Mittelung über ϑ . Es entstehen zwei Liniengebilde, die bei großem $\Delta E_Q/\mu_I \cdot H$ -Wert gut getrennt sind.

Die Fälle a), b), c) tauchen im resultierenden Spektrum mit den Flächenhäufigkeiten 0, 0.82 und 1 auf. Da $\vartheta = 0^\circ$ die

größtmögliche Trennung der $\pm 3/2$ -Niveaus liefert ($2\mu_a \cdot H + 2\mu_g \cdot H$), taucht die Maximalaufspaltung nur mit verschwindender Wahrscheinlichkeit im Pulverspektrum auf.

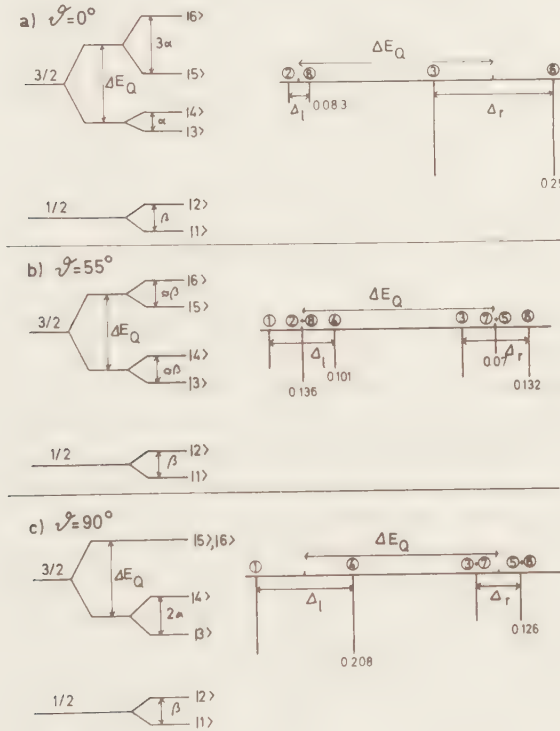


Fig. 11 ^{57}Fe -Niveauschemata und Einkristallspektren (schematisch) für $\underline{H}_1 (= \underline{H}_a)$ parallel $\underline{k}$, $V_{zz} > 0$, $\eta = 0$, $\theta = \angle(\underline{k}, V_{zz})$; die Intensitäten der Einzellinien sind angegeben [16]; die Indizierung der Übergänge erfolgt nach Fig. 5

a) $\theta = 0^\circ$: $|1\rangle = |1/2\rangle$; $|2\rangle = |-1/2\rangle$; $|3\rangle = |-1/2\rangle$;
 $|4\rangle = |1/2\rangle$; $|5\rangle = |-3/2\rangle$; $|6\rangle = |3/2\rangle$;
 $\Delta r = 3\alpha + \beta$; $\Delta l = \beta - \alpha$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } \theta = 55^\circ: \quad & |1\rangle = 0.89|1/2\rangle - 0.46|-1/2\rangle \\
 & |2\rangle = 0.46|1/2\rangle + 0.89|-1/2\rangle \\
 & |3\rangle = 0.58|1/2\rangle + 0.82|-1/2\rangle \\
 & |4\rangle = 0.82|1/2\rangle - 0.58|-1/2\rangle \\
 & |5\rangle = |-3/2\rangle; \quad |6\rangle = |+3/2\rangle \\
 & \Delta r = \Delta l = 2\beta
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{c) } \theta = 90^\circ: \quad & |1\rangle = 1/\sqrt{2} (|1/2\rangle - |-1/2\rangle) \\
 & |2\rangle = 1/\sqrt{2} (|1/2\rangle + |-1/2\rangle) \\
 & |3\rangle = 1/\sqrt{2} (|1/2\rangle + |-1/2\rangle) \\
 & |4\rangle = 1/\sqrt{2} (|1/2\rangle - |-1/2\rangle) \\
 & |5\rangle, |6\rangle = |3/2\rangle, |-3/2\rangle \\
 & \Delta r = \beta; \quad \Delta l = 2\alpha + \beta
 \end{aligned}$$

Der Fall mit der größten Häufigkeit, d.i. $\theta = \pi/2$, führt im $\pm 1/2$ -Dublett zum maximalen Abstand $(4/3 \cdot \mu_a \cdot H + 2 \mu_g \cdot H)$. Da die zugehörigen Übergänge (① und ④, Fig.11c) sehr intensiv sind, ist die Breite der $1/2$ -Pulver-Linie im wesentlichen durch diesen Energiebetrag bestimmt.

Führt man die Überlagerung zum Pulverspektrum im Rechner durch, so ergeben sich Halbwertsbreiten der beiden Linienbänder, die immer nahezu gleich groß sind. Dasselbe gilt für die Linienhöhen.

Dagegen unterscheiden sich die beiden Gebirge in der Linienmitte. Die Intensität bei $\pm \Delta E_Q/2$ wird (für beide Linien, wie oben gezeigt) geliefert durch die Kristallite, deren EFG-Achsen unter ca. 55° zur Beobachtungsrichtung liegen. Wie Fig.11b) zeigt, haben die bei $-\Delta E_Q/2$ gelegenen Linien ② und ⑧ deutlich höhere Intensität als 5 und 7 bei $+\Delta E_Q/2$.

Numerisch überlagerte Pulverspektren zeigt Fig.12.

Die $(|m| = 1/2)$ -Linie ist jeweils in der Mitte überhöht, während die $(|m| = 3/2)$ -Linie - wegen der fehlenden Intensität bei θ_0 - nur an den beiden Kanten Peaks zeigt.

Fig.12 zeigt Spektren, die exakt gerechnet sind, d.h. unter Mitnahme der $3/2$ - $1/2$ -Mischungen.

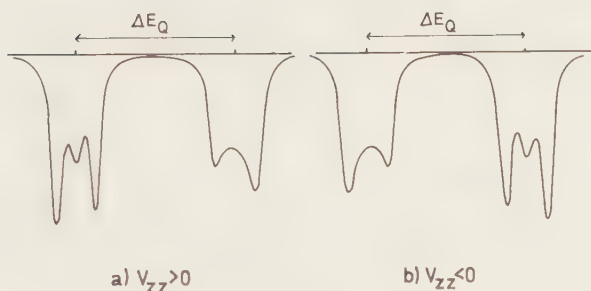


Fig.12 Magnetic perturbation Spektrum für $V_{zz} > 0$ und $V_{zz} < 0$ (nach Ref. 15)
(Das Verhältnis $\Delta E_Q / 2\mu_a \cdot H$ ist ca. 5, $\eta = 0$)

Vernachlässigt man diese Mischung, so sind die Linien zu ihrer Mittelachse symmetrisch (Fig.11). Bei exakter Rechnung werden die Linien an den Außenflanken leicht überhöht (s. Fig.12).

Der oben diskutierte Fall beschränkte sich auf $\eta = 0$. Bei $\eta \neq 0$ werden die $3/2$ - und $1/2$ -Zustände stärker gemischt. Dadurch verschwinden im überlagerten Spektrum die Unterschiede zwischen dem $3/2$ - und dem $1/2$ -Gebirge (bei wachsendem η) immer mehr, bis bei $\eta = 1$ das Spektrum symmetrisch zu $E = 0$ ist. Beide Linien haben dann Triplettstruktur.

c) Entscheidung über $\text{sign}(V_{zz})$

Da die energetische Reihenfolge des $\pm 3/2$ - und des $\pm 1/2$ -Niveau-Paares im angeregten Zustand durch das Vorzeichen von V_{zz} festgelegt ist, liefert die MPT - d.h. die Mössbauermessung an paramagnetischem Material in äußeren Feldern bei hohen Temperaturen - die Möglichkeit, das Vorzeichen des Feldgradienten ohne großen Auswertungsaufwand zu bestimmen.

Für große η 's ist keine Unterscheidung der Linien mehr möglich (s.o.). Für $\eta = 1$ ist dies über die Definition der Größen V_{zz} und η leicht einsehbar:

Die EFG-Hauptachsen werden so geordnet, daß $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$; dann ist $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ stets ≥ 0 .

Da $\sum_i V_{ii} = 0$ (Poisson), ist $\eta = 1$ nur möglich für $V_{xx} = 0$, d.h. aber: $V_{yy} = -V_{zz}$. Es gibt also zwei gleich große Hauptachsen mit verschiedenem Vorzeichen. Die Auswahl der größten ist dann willkürlich; $\text{sign}(V_{zz}) > 0$ und < 0 sind beide möglich. Da das Vorzeichen nicht festliegt, ist es auch aus dem Mössbauerspektrum nicht entnehmbar.

d) Anwesenheit von inneren Feldern

Voraussetzung war oben, daß das Magnetfeld H_{eff} i) unabhängig ist von η , und ii) parallel zur Beobachtungsrichtung steht. Das ist erfüllt, wenn nur das äußere Feld am Kernort wirkt. Entstehen jedoch bei der Meßtemperatur in der Substanz noch innere Felder, so mißt man nur dann Spektren wie in Fig.12, wenn diese sich isotrop und stets in H_a -Richtung ausbilden.

Vernachlässigt man den Bahnbeitrag, so steht das innere Feld parallel zum Hüllenspin (Kontakt-Term), d.h. bei isotroper Suszeptibilität antiparallel zu H_a :

$$H_{\text{eff}} = H_a \cdot (1 - \text{const.} \cdot \chi(T)) \quad (19)$$

e) MPT-Spektrum von $\alpha\text{-FeSO}_4$

Am $\alpha\text{-FeSO}_4$ wurde bei $T = 68\text{K}$ ein Pulverspektrum bei $H_a = 50\text{ kG}$ aufgenommen (Fig.13). Wegen des großen η -Wertes (≈ 0.8 , s.(18)) ist zu erwarten, daß die MPT keine Aussage liefert über $\text{sign}(V_{zz})$.

Das Spektrum (Fig.13) zeigt ein von der typischen Form (Fig.12) deutlich abweichendes Aussehen.

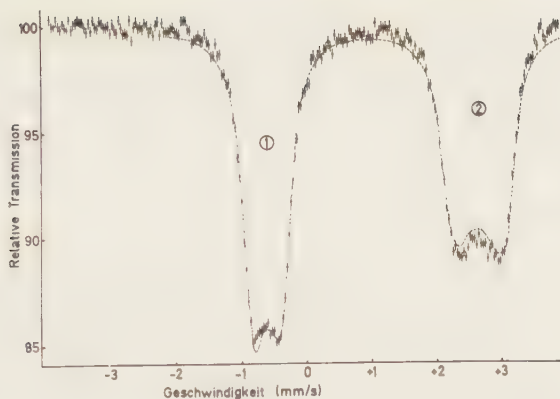


Fig.13 Mössbauerspektrum von α -FeSO₄ (Pulver) bei 68K und 50 kG.

Das theoretische Spektrum wurde berechnet für $\chi_{m\parallel} = 75 \cdot 10^{-3}$ emu/mol und $\chi_{m\perp} = 30.5 \cdot 10^{-3}$ emu/mol

Die beiden Kriterien: etwa gleiche Linienbreite Γ und Linienhöhe H , sind nicht erfüllt: $\Gamma_2/\Gamma_1 \approx H_1/H_2 \approx 1.4$.

Die aus den Aufspaltungen der beiden Linien ablesbaren Felder sind deutlich kleiner als H_a : $\Gamma_1 \rightarrow H \approx 15$ kG,

$\Gamma_2 \rightarrow H \approx 30$ kG.

Der Grund kann nur darin liegen, daß bei 68K noch innere Felder entstehen, die außerdem stark anisotrop sind.

Die Pulversuszeptibilität der Substanz über T ist bekannt [6]. Bei 68K wird ein Wert von $\langle \chi_m \rangle = 42 \cdot 10^{-3}$ emu/mol angegeben.

Vernachlässigt man den Bahnbeitrag, so entspricht dies einem Spinnerwartungswert von $\langle S \rangle = 0.188$ (Sättigungseffekte sind bei dem gegebenen H/T noch soweit entfernt - Abweichung von der Brillouin-Funktion $< 1/2\%$ -, daß mit $\chi = f(H) = \text{const.}$ gerechnet wurde).

Dies entspricht (bei einer Kontaktfeldkonstanten von 250 kG [12]) einem inneren Feld von ≈ -48 kG; wir befinden uns noch nicht bei $T \gg \lambda$ (d.h. $\langle H_1 \rangle_T \approx 0$), sondern bei

$T \approx \lambda/2$ (s. Fig. 9).

Bei 68K würden sich also im α -FeSO₄ bei isotroper Suszeptibilität das äußere und das induzierte innere Feld gerade wegheben.

f) Anisotrope Spinsuszeptibilität

Bei der anschließenden Diskussion anisotroper Suszeptibilitäten wollen wir von folgenden Voraussetzungen ausgehen:

- i) der Suszeptibilitätstensor soll axial sein; d.h. es gibt genau eine leichte Achse; die beiden dazu senkrechten Achsen seien nahezu gleich schwer. Dies ist bei vielen nicht hochsymmetrischen Kristallen annähernd erfüllt.
- ii) die leichte Achse soll ungefähr senkrecht oder ungefähr parallel stehen zu V_{zz} (die Indizes $\parallel$ und $\perp$ an den Suszeptibilitäten beziehen sich im Folgenden auf das EFG-System und nicht, wie üblich, auf die magnetische Achse).
- iii) Es soll reine Spinsuszeptibilität vorliegen, d.h. H_i steht antiparallel zur Magnetisierung.

Aus Fig. 10 sieht man, daß bei $V_{zz} > 0$ für die Breite der linken Linie die Kristalle verantwortlich sind, deren EFG-Achsen senkrecht zur Beobachtungsrichtung liegen (Fig. 11c), während die rechte Linienbreite von Kristallen mit $V_{zz} \parallel k$ herrührt (Fig. 11a)). Die Verbreiterung der rechten Linie (Fig. 13) weist also darauf hin, daß die effektiven Felder bei $\theta = 0^\circ$ größer sind als bei $\theta = 90^\circ$.

Da in das Verhältnis beider Felder sowohl die Reihenfolge der Absolutwerte von $H_{i\parallel}$, $H_{i\perp}$ und H_a als auch die Lage der leichten Achse relativ zu V_{zz} eingeht, kann das beobachtete Γ_1/Γ_2 -Verhältnis auf mehrere Arten zustandekommen. Dies ist in Tab. 5 zusammengestellt.

In der zweiten Zeile ist eine Ordnung von $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ und H_a der Größe nach vorgenommen. Dabei ist unter χ das über χ induzierte innere Feld zu verstehen. In jedem der acht Fälle ist eine Verbreiterung der höherenergetischen Pulverlinie zu erwarten.

	i)	ii)	iii)	iv)	v)	vi)	vii)	viii)
$\text{sign}(V_{zz})$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1
$H_a, \chi_{\parallel}$ und $\chi_{\perp}$ geordnet nach fallender Größe	H_a $\chi_{\perp}$ $\chi_{\parallel}$	$\chi_{\parallel}$ $\chi_{\perp}$ H_a	$\chi_{\parallel}$ H_a $\chi_{\perp}$	$\chi_{\perp}$ H_a $\chi_{\parallel}$	H_a $\chi_{\perp}$ $\chi_{\parallel}$	$\chi_{\perp}$ $\chi_{\parallel}$ H_a	$\chi_{\parallel}$ H_a $\chi_{\perp}$	$\chi_{\perp}$ H_a $\chi_{\parallel}$
Nebenbedingung	/	/	$\chi_{\parallel} - H_a > H_a - \chi_{\perp}$	$\chi_{\perp} - H_a < H_a - \chi_{\parallel}$			$\chi_{\parallel} - H_a < H_a - \chi_{\perp}$	$\chi_{\perp} - H_a > H_a - \chi_{\parallel}$

Tab.5 Möglichkeiten der Kombination: EFG-Vorzeichen+Lage der leichten Achse, die das MPT-Spektrum von α -FeSO₄ (Fig.13) erklären können.

Eine gewisse Differenz in der Linienbreite entspricht noch nicht einer bestimmten Differenz der beiden Suszeptibilitäts-werte. Diese hängt davon ab, ob das äußere Feld zwischen den beiden Suszeptibilitätswerten liegt (H_{eff} hat bei $\theta = 0$ und 90° verschiedenes Vorzeichen), oder ob H_a der kleinste bzw. der größte Feldwert unter $(\chi_{\parallel}, \chi_{\perp}, H_a)$ ist. Beim α -FeSO₄ läßt sich jedoch über:

- i) die bekannte magnetische Ordnung
- ii) den bekannten Suszeptibilitätswert bei 68K
- iii) die bekannte Lage des EFG und das bekannte $\text{sign}(V_{zz})$
(beides aus der 4.2K-Messung, s.(18))

der einzig mögliche Fall aus Tab.5 bestimmen:

Unterliegt der Kristall zwischen 4 und 68K keinen symmetrie-ändernden Einflüssen (gesichert durch die konstanten Intensitäten der Neutronenbeugungslinien zwischen 4 und 77K), so bleiben die Überlegungen aus I.2.B)c) auch bei 68K gültig:

V_{zz} ist positiv; die EFG-Hauptachse liegt unter einem Winkel von ca. 19° zur b -Achse des Kristalls. Bei gleicher Kristallsymmetrie bleibt die Magnetisierungsachse des geordneten Zustandes auch bei $T > T_N$ als leichte Achse für

Momente erhalten, die durch äußere Felder hervorgerufen werden. Vernachlässigt man den Winkel von 19° , so folgt: die leichte Achse liegt ungefähr parallel zu V_{zz} , d.h. $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$.

Die Pulversuszeptibilität ergibt sich im axialen Fall zu:

$$\langle \chi \rangle = 1/3 (\chi_{\parallel} + 2 \chi_{\perp}) \quad (20)$$

Da $\langle \chi_m \rangle \approx H_a$ (s.o.), folgt aus $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, daß H_a zwischen $\chi_{\parallel}$ und $\chi_{\perp}$ liegt; und zwar muß, damit die r e c h t e Linie verbreitert erscheint, gelten: $\chi_{\parallel} - H_a > H_a - \chi_{\perp}$. Damit kommt nur noch Fall iii) aus Tab.5 infrage.

g) Berechnung des theoretischen MPT-Spektrums

Eine Grobauswertung des Spektrums (Fig.13) liefert:

$$\chi_{m\parallel} \approx 70 \text{ emu/mol}; \quad \chi_{m\perp} \approx 32 \text{ emu/mol}$$

Mit diesen Werten als Startparameter wurde das Pulverspektrum exakt gerechnet; die χ -Werte wurden bis zur optimalen Übereinstimmung justiert.

Bei anisotropem H_i ist der Winkel $\mathcal{J}$ des effektiven Feldes gegen V_{zz} nicht mehr identisch mit dem Beobachtungswinkel Θ . Der Zusammenhang zwischen $\mathcal{J}$ und Θ geht aus Fig.14 hervor.

$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } H_{\text{eff}} &= (1 - \underline{\chi} \cdot \text{const.}) \cdot H_a \quad \text{mit: } \underline{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} \chi_{\parallel} \end{pmatrix} \\ & \xrightarrow{\quad} (H_{\text{eff}})_{\vartheta} = (1 - \chi_{\perp} \cdot \text{const.}) \cdot H_a \cos \Theta = P(\Theta) \cdot H_a \\ & \xrightarrow{\quad} (H_{\text{eff}})_{\mathcal{J}} = (1 - \chi_{\parallel} \cdot \text{const.}) \cdot H_a \sin \Theta = Z(\Theta) \cdot H_a \\ & \xrightarrow{\quad} - \cos \mathcal{J} = \frac{(H_{\text{eff}})_{\mathcal{J}}}{|H_{\text{eff}}|} = \frac{Z(\Theta)}{\sqrt{P^2(\Theta) + Z^2(\Theta)}} \quad (21) \end{aligned}$$

Die Konstante regelt das Verhältnis von innerem zu verursachendem äußeren Feld. Sie ist universell bei Annahme reiner Spinnmagnetisierung: $22.5 \text{ (emu/mol)}^{-1}$.

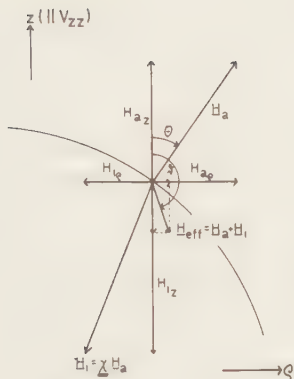


Fig.14 Entstehung des effektiven Feldes am Kernort bei anisotroper Spinsuszeptibilität ($\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$)

Optimale Anpassung an das gemessene Spektrum wurde erreicht bei:

$$\chi_{m\parallel} = (75.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$$

$$\chi_{m\perp} = (30.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$$

Da keine Dickenkorrektur durchgeführt wurde, ist das theoretische Verhältnis der Höhen H_1/H_2 etwas größer als das gemessene.

Mit den Fitwerten ergibt sich eine theoretische Pulversuszeptibilität von:

$$\begin{aligned} \langle \chi_m \rangle &= 1/3 \cdot (75 + 2 \cdot 30.5) \text{ emu/mol} \\ &= (45.3 \pm 0.7) \text{ emu/mol} \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit dem Meßwert von $42 (\pm 2) \text{ emu/mol}$ [6] ist befriedigend angesichts der Näherungen, die in die Rechnung eingingen.

I.2.D) Mössbauerspektren von α -FeSO₄ bei variabler Temperatur

a) Experimentelles

Die Messungen wurden durchgeführt in einem N₂-Gas-Durchflußkryostat ($T > T_{N_2}$) und in einem He-Badkryostat ($T \geq T_{He}$). Bei den Messungen befand sich der Absorber jeweils in einem evakuierten Isoliergefäß. Die Heizung wurde elektronisch geregelt. Temperaturinhomogenitäten im Absorber wurden durch eine wärmeleitende Aluminiumumhüllung der Substanz vermieden. Als Regelungsfühler wurden im Gaskryostat ein Cu-Konst- und im He-Kryostat ein Au(0.3at% Fe)-Chromel-Thermoelement verwendet. Letzteres bietet das Vorteil sehr guter Reproduzierbarkeit und einer bis zu 1K nahezu gleichbleibend guten Empfindlichkeit von ca. 13 μ V/K (Vergleich: Cu-Konst: 1 μ V/K bei 4K).

Als Fehlergrenze der Temperaturangaben ließ sich nach Eichung des Elements ca. 1 % angeben (Systematischer Fehler über Eichung, Spurspannungen, Spannungsmessung, Reproduzierbarkeit nach Herstellerangaben).

Die Messungen im He-Kryostat wurden im Analysierbetrieb durchgeführt; bei $T > 77K$ wurde im Multiscaling gearbeitet. Eine Nichtlinearität des Antriebs wurde bei der Auswertung durch einen Parabelfit der Eichung ausgeglichen.

Gemessen wurde bei 10.0, 16.1, 19.9K sowie bei einigen Temperaturen um den Neelpunkt; außerdem bei $T > T_N$ in 30K-Schritten bis Zimmertemperatur.

Bei $22K < T < T_N$ werden die Fehler aller Meßgrößen wegen der kleinen inneren Felder sehr groß.

b) Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes

H₁ konnte als einzige Größe auch aus den Spektren knapp unterhalb T_N entnommen werden (Fig.15).

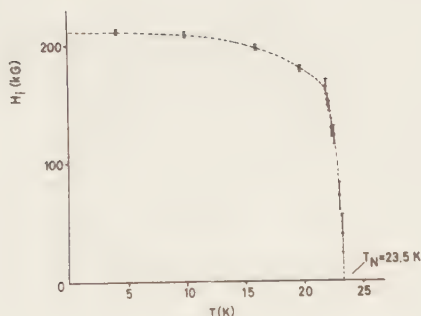


Fig.15 Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes von α -FeSO₄

Aus $H_i(T)$ wurde eine Neeltemperatur von 23.5 ± 0.3 K extrapoliert. Wegen des steilen Abfalls des inneren Feldes konnte T_N trotz der großen Fehler auf 0.1 K genau bestimmt werden. Der Fehler von 0.3 K kommt zustande wegen des systematischen Fehlers in der Temperaturmessung.

Der gemessene Neelpunkt weicht vom bisherigen Literaturwert (21 K) über 10 % ab. Der Grund dürfte in einem großen Fehler der Temperaturbestimmung bei der Suszeptibilitätsmessung [6] liegen. Das dort verwendete Cu-Konst-Element hat bei 20 K nur noch $6 \mu V/K$.

Der $H_i(T)$ -Verlauf weicht stark ab von jeder Brillouin-Funktion (wegen der steilen Abnahme gegen T_N). Dies rührt her von dem im Fe^{2+} nichtverschwindenden Bahnanteil zum magnetischen Moment. $H_i(T)$ ist von den speziellen Spin-Bahn-Grundzuständen des Fe-Ions bestimmt.

c) Temperaturabhängigkeit des Winkels ϑ von H_i im EFG-System, des Hauptwertes V_{zz} und der Asymmetrie η des EFG

Die Spektren wurden ausgewertet wie das 4.2 K-Spektrum; also: Magnetisierung in der y-z-Ebene, eine Hauptachse des EFG fällt in die C_2 -Richtung. Damit ist φ bekannt ($= 90^\circ$).

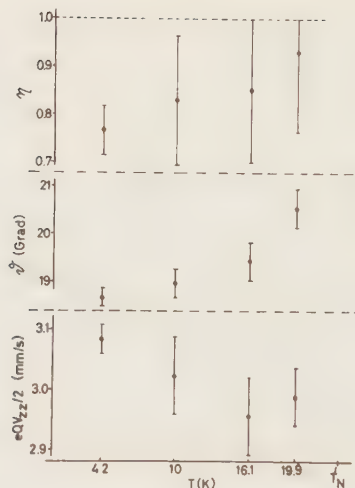


Fig.16 EFG-Parameter η , eQV_{zz} , η von α -FeSO₄ als Funktion der Temperatur

η , η und eQV_{zz} ändern sich zwischen 0 und 20K nur schwach. D.h. die Ladungsverteilung um den Fe-Kern ändert sich nur unwesentlich, obwohl sowohl über die temperaturabhängige Austauschwechselwirkung ($A \cdot \underline{S}_{Fe} \cdot \langle \underline{S}_{Nachb} \rangle \rightarrow$ Änderung der Grundzustände über T) als auch über die Temperaturbesetzung der Zustände Einflüsse auf den EFG zu erwarten sind. Aus der schwachen Temperaturabhängigkeit folgt, daß der 1. angeregte Bahnzustand weit entfernt ist, so daß er weder durch die Spin-Bahn-Kopplung noch über die Austauschwechselwirkung stark in die tiefsten 5 Zustände beimischt. Der Abstand läßt sich quantitativ abschätzen über die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung.

- d) Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ;
Entfernung der angeregten Bahnzustände vom Grundzustand

Die Quadrupolaufspaltung läßt sich über den gesamten Meßbereich (4...300K) angeben (Fig.17).

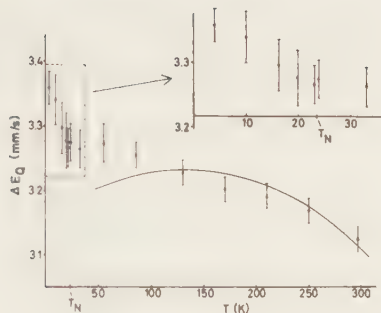


Fig.17 Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in α -FeSO₄ als Funktion der Temperatur; eingezeichnet ist der theoretische Verlauf für $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_1 = \Delta_2 = 900 \text{ cm}^{-1}$

Bei der Neeltemperatur ist ein Knick in der Temperaturabhängigkeit zu sehen. Bei tieferen Temperaturen ist der Temperaturgang stärker als oberhalb T_N .

Während bei $T > T_N$ die Fe²⁺-Hülle ein temperaturunabhängiges Termschema besitzt - dort wird die T-Abhängigkeit der Mössbauerparameter über die Besetzung der Terme geregelt -, greift bei T_N die Austauschwechselwirkung spinpolarisierend in die Hülle ein. Mit fallender Temperatur wird der Grundzustand ein immer reinerer $|m_s = -2\rangle$ -Zustand. Da zusätzlich die Besetzung diesen Zustand immer stärker hervorhebt, müssen schließlich - unabhängig von den speziellen Bahnzuständen - die Magnetisierung und das innere Feld gegen ihre paramagnetischen Sättigungswerte streben.

Die $\Delta E_Q(T)$ -Abhängigkeit im paramagnetischen Zustand enthält Information über die Aufspaltung der tiefsten Bahnzustände. Die Quadrupolaufspaltung (Valenz) ergibt sich zu:

$$\Delta E_Q = 2/7 e^2 Q (1-R) \langle r^{-3} \rangle \alpha^2 F (\Delta_1/\lambda, \Delta_2/\lambda, T/\lambda) \quad (22)$$

wo: e: Elementarladung; Q: Quadrupolmoment des ⁵⁷Fe-Kerns im angeregten Zustand; R: Sternheimer-Faktor; $\langle r^{-3} \rangle$: r^{-3} -Erwartungswert des Valenzelektrons; α : Kovalenzfaktor; F: Reduktionsfunktion; Δ_1, Δ_2 : Abstand des 1. bzw. 2. angeregten Zustands vom Grundzustand

Es gilt allgemein: in der Kristallfeld- T_{2g} -Näherung hängt F nicht von der speziellen Struktur der Bahnzustände, sondern nur von ihren Abständen und der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ab [12].

Der Reduktionsfaktor F hat folgendes Grenzwertverhalten:

i) $T \rightarrow 0$:

Berechnet man F ohne Berücksichtigung des Spins, so geht $F \rightarrow 1$ für $T \rightarrow 0$, falls der Grundzustand ein Singulett ist; für ein Dublett (axial) geht $F \rightarrow -1/2$, für das entartete Bahntriplett T_{2g} ist $F = 0$ für alle T .

Gerade bei tiefen Temperaturen wird F jedoch stark beeinflusst von der Spin-Bahn-Kopplung. Diese mischt in die fünf tiefsten, aus dem Bahngrundzustand stammenden Zustände Beiträge der höheren Bahnzustände bei. Da aber die EFG's verschiedener Bahnzustände die Tendenz haben, einander zu kompensieren, gilt allgemein:

Die Spin-Bahn-Kopplung reduziert die Quadrupolaufspaltung bei tiefen Temperaturen (umso stärker, je tiefer die angeregten Bahnzustände liegen).

ii) $T \rightarrow \infty$:

F geht gegen 0 für große T . Das ist anschaulich klar: bei Gleichbesetzung des $5D$ ist die Ladungsverteilung kugelsymmetrisch, also $V_{ij, \text{val}} = 0$.

Aber auch innerhalb der drei T_{2g} -Zustände verschwindet der EFG; denn diese ergeben bei gleichwertiger Addition eine streng oktaedrische Ladungssymmetrie.

Im α - FeSO_4 ist die erste Koordinationsschale in 1. Näherung oktaedrisch; daher können wir die Ergebnisse der T_{2g} -Näherung [17] verwenden. Da die $\Delta E_Q(T/\lambda)$ -Abhängigkeiten durch Δ_1/λ und Δ_2/λ festgelegt sind, kann man aus der gemessenen Abhängigkeit (Fig. 17) Δ_1 und Δ_2 entnehmen.

Aus der Diskussion in I.2.B)c) ist klar, daß der Bahngrundzustand in 1. Näherung ein $|\zeta^2 - \eta^2\rangle$ ist, von dem relativ weit entfernt die beiden angeregten T_2 -Zustände liegen. Wahrscheinlich liegt der $|\zeta\eta\rangle$ wegen der Nachbar- Fe^{2+} -Ionen etwas tiefer als der $|\zeta\zeta\rangle$.

Die Verhältnisse im α -FeSO₄ werden also ziemlich gut wiedergegeben durch den Fall: Singulett-Dublett, wie er bei axialem Kristallfeld (gestauchtes Oktaeder) vorliegt (Fig.18).

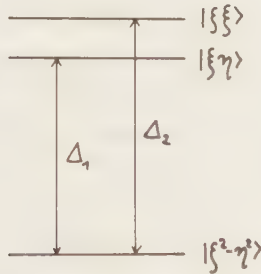


Fig.18 Die drei tiefsten Bahnzustände im α -FeSO₄ (qualitativ); Koordinaten ξ, η, ξ s. Fig.7

Dies wird auch durch den numerischen Wert der Quadrupolaufspaltung (≈ 3.2 mm/s) bestätigt. F liegt demnach näher bei 1 als bei 0.5 (bei einer maximal möglichen Quadrupolaufspaltung von $\alpha^2 2/7 e^2 Q(1-R) \langle r^{-3} \rangle \approx 3.5$ mm/s). Substanzen, bei denen die Voraussetzungen für $F \leq 0.5$ gegeben sind - Dublett unten, Singulett oben; gedehntes Oktaeder - sind z.B. die Fe²⁺-Halogenide, bei denen das Mössbauerion in einer trigonal verzerrten oktaedrischen Umgebung sitzt [18]. ΔE_Q ist daher bei den Halogeniden typisch um den Faktor 0.5 kleiner.

Für den axialen Fall ($\Delta_1 = \Delta_2$) wurde F von Ingalls [17] für einige (Δ/λ)-Werte berechnet. Die Übereinstimmung mit dem gemessenen Temperaturgang von ΔE_Q (Fig.17) ist für $\lambda = -80$ cm⁻¹ und $|\Delta/\lambda| = 11$, also $\Delta \approx 900$ cm⁻¹ noch am besten. Die theoretische Kurve ist in Fig.17 eingetragen. Die quantitative Übereinstimmung ist befriedigend; dennoch sind die qualitativen Züge der theoretischen Kurve, vor allem bei tiefen Temperaturen, deutlich anders als die der Meßkurve. Der Grund kann sein, daß

- 1) die Annahme $\Delta_1 \approx \Delta_2$ nicht gut erfüllt ist (für beliebige Δ_1/Δ_2 -Verhältnisse sind bei Ingalls keine Kurven

angegeben); oder daß

- ii) die T_2 -Näherung bei der Substanz schlecht ist; das würde bedeuten, daß über das Kristallfeld (durch stärkere Abweichungen von oktaedrischer Symmetrie) die E_g -Zustände in den Bahngrundzustand oder in Zustände, die für die Spin-Bahn-Kopplung noch "greifbar" sind, merklich beimischen; oder daß
- iii) die thermische Expansion die Kristallfeldparameter Δ_1 und Δ_2 temperaturabhängig macht. Dieser Effekt deutet qualitativ in die richtige Richtung - bei tiefen Temperaturen fallen die Gitterabstände; damit steigen die Hüllenaufspaltungen, und die Δ_{E_Q} -Reduktion wird kleiner als bei konstanten Δ 's -, aber der Einfluß dürfte zu klein sein, um die Abweichungen zu erklären:

Berechnet man die Aufspaltungen über ein Punktladungsmodell, so ändern sich die Δ -Werte mit einer Potenz der Ligandenabstände, die ≥ -5 ist. Die thermische Kontraktion $\delta r/r$ von isolierenden Kristallen zwischen Zimmertemperatur und $T = 0$ ist meist kleiner als 1%. Daher kann man die Energien entwickeln:

$$\Delta E \sim r^{-5} (1 + \delta r/r)^{-5} \approx r^{-5} \rightarrow \Delta E/E \sim (1 + \delta r/r)^{-5} - 1 \approx -5 \delta r/r$$

Die Änderungen der Δ 's über T sind also $\leq 1/2\%$. Dies ist zu vernachlässigen.

Diese Argumentation setzt jedoch voraus, daß die thermische Expansion isotrop erfolgt. Verzerrende Einflüsse können sich stärker auf Δ_{E_Q} auswirken.

I.2.E) Kritisches magnetisches Verhalten von α -FeSO₄ bei $|T - T_N|/T_N \ll 1$

a) Messungen bei $T \approx T_N$

Fig.19 zeigt einige α -FeSO₄-Spektren, die in unmittelbarer Umgebung des aus $H_1(T)$ extrapolierten Neelpunktes gemessen wurden. Es gilt: $|T - T_N|/T_N < 5\%$.

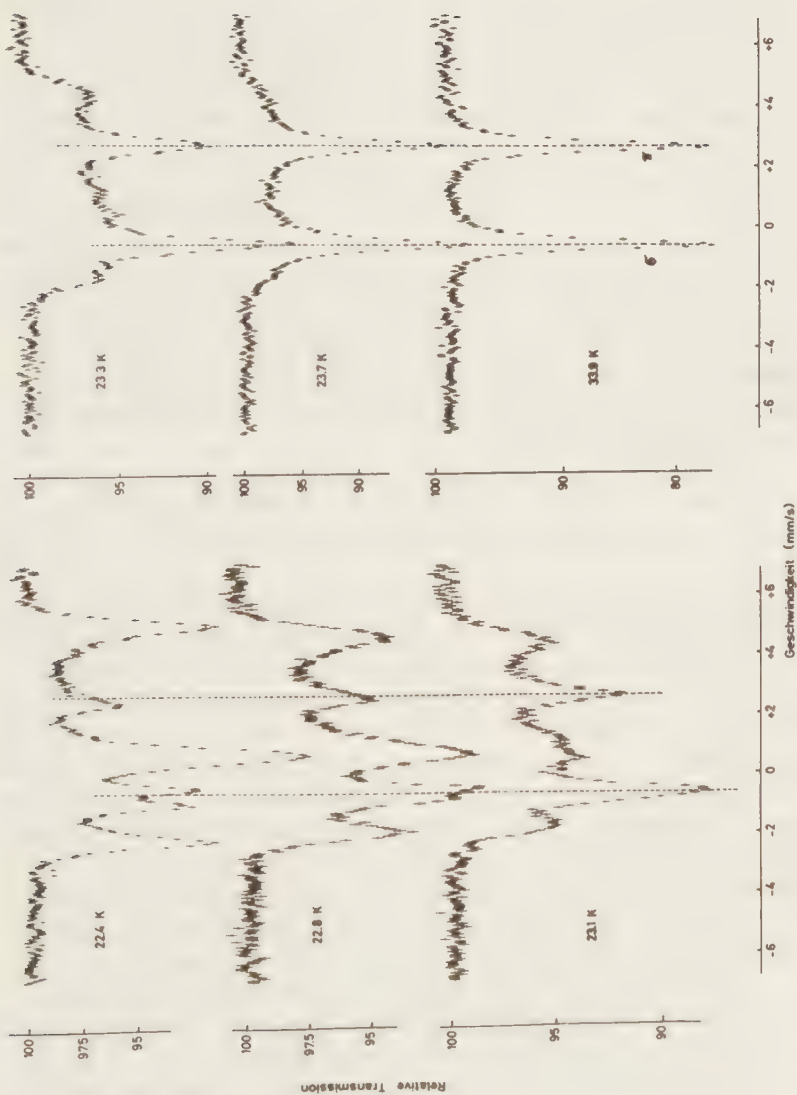


Fig. 19 Mössbauerspektren von α -FeSO₄ bei T₀ und T_N; die gestrichelten Linien markieren die Lage des Quadrupoldubletts oberhalb T_N

Besonders bei 21.1 und 23.3K zeigt sich auffallend folgender Effekt: Bei den Energien, bei denen für $T > T_N$ das paramagnetische Dublett liegt (in der Fig. gestrichelt; $\Delta E_Q \approx \text{const.}$ in dem betrachteten Temperaturintervall), zeigen sich zwei Linien stark asymmetrischer Intensität, die einen beträchtlichen Teil der Gesamtintensität des Spektrums beinhalten.

Das Dublett bildet zusammen mit den - ebenfalls noch deutlich erkennbaren - restlichen Linien weder nach den Lagen noch nach den Intensitäten ein einheitliches Mössbauerspektrum. Dagegen ist das Restspektrum allein jeweils als ein Spektrum erklärbar. Es sind sowohl die Abstands- als auch die Intensitäts-Summenregeln des Pulverspektrums [19] erfüllt. Knapp unterhalb T_N existieren also nebeneinander das geordnete und das paramagnetische Spektrum.

b) Deutung kritischer Effekte als elektronische Spinrelaxation; Voraussetzungen für eine solche Deutung

Ein ähnliches Verhalten der Mössbauerspektren bei geordneten Substanzen bei Annäherung an die kritische Temperatur wurde schon wiederholt beobachtet [20-26]. Die ersten Messungen, die deutlich solche Effekte zeigen, wurden von Wiedemann und Zinn an ferromagnetischen Erbiumverbindungen durchgeführt [24]. Diese Spektren wurden später von Nowik und Wickman mit elektronischen Spinrelaxationen erklärt [27]. Auch spätere Messungen an ferromagnetischen Fe(III)-Komplexen wurden als Relaxationen in der Umgebung von T_C gedeutet [22,24].

Voraussetzungen für das Auftreten von Relaxationserscheinungen sind eng benachbarte elektronische Grundzustände, die

- i) ein magnetisches Moment tragen, d.h. ein magnetisches Hyperfeinfeld am Kernort hervorrufen können, und die
- ii) energetisch so dicht benachbart sind, daß noch merkliche Besetzungswahrscheinlichkeiten bestehen.

Diese Bedingungen sind nicht hinreichend: Es muß darüber hinaus die Fluktuationsrate zwischen den Hüllenzuständen in der Gegend der kritischen Mössbauerzeit (bei ^{57}Fe : $\tau_{\text{Larmor}} \approx 10^{-8} \text{ s}$)

liegen. Dafür sind externe Größen - Gitterdynamik, Verdünnung der magnetischen Ionen - verantwortlich. Daher ist das Auftreten von Relaxationsspektren bei einer Substanz immer mehr ein "zufälliger" Effekt.

Die notwendigen Voraussetzungen i) und ii) sind insbesondere bei allen Kramers-Ionen (z.B. $\langle L^2 \rangle = 0$ und $\langle S^2 \rangle = 0$) erfüllt. Am kugelsymmetrischen S-Zustand der Hülle kann das Kristallfeld nur in höherer Ordnung angreifen.

Ein Beispiel ist das Fe^{3+} -Ion. Dort besteht der Zustandsraum nach Spin-Bahn-Kopplung aus den 6 ($-5/2, \dots, +5/2$) Spin-Zuständen. Diese wären ohne Kristallfeld entartet, da die LS-Kopplung im S-Zustand nicht wirken kann. Durch eine Konfigurationsmischung tritt jedoch eine, wenn auch kleine (meist nur einige cm^{-1}) Aufspaltung auf. Wegen der ungeraden Elektronenzahl in der 3d-Schale verbleiben jedoch zweifache Entartungen. Es entstehen Kramers-Dubletts; beim Fe^{3+} : $|\pm 5/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 1/2\rangle$.

Die m-Dubletts werden durch statische Austausch- oder Dipolwechselwirkung mit Nachbaratomen bzw. durch die Hyperfein-WW mit dem Kern schwach aufgespalten, so daß die Hülle energetisch eng benachbarte Zustände mit großen, aber entgegengesetzten magnetischen Momenten und inneren Feldern erhält. Zwei derartige Zustände sind thermisch praktisch gleichbesetzt.

Innerhalb und zwischen den Dubletts gibt es wechselseitige Übergangsraten, die von den Δm_s -Werten (bei Spin-Spin-Relaxation), vom Spektrum und der Symmetrie der Phononen (bei Spin-Gitter-Relaxation) sowie von den thermischen Besetzungsfaktoren und den Konstanten, die die Stärke der einzelnen Relaxationsmechanismen kennzeichnen, abhängen.

Die sog. "paramagnetische Relaxation", bei der man an Substanzen, die gegen statische Magnetisierungsmessung rein paramagnetisch reagieren, in Abhängigkeit von der Temperatur im Mössbauereffekt alle Zwischenstadien von rein paramagnetischen bis zu unverbreiterten, magnetisch aufgespaltenen Spektren mißt [23,28], ist also eine Folge der Abhängigkeit des Relaxationscharakters des Mössbauerspektrums

von der Temperaturbesetzung der Hüllenzustände (u.U. auch der Temperaturabhängigkeit der beteiligten Mechanismen). Spektren, die bei Annäherung und Durchgang durch eine magnetische Ordnungstemperatur Relaxationserscheinungen zeigen, wurden, falls elektronische Spinrelaxation als Ursache angenommen wurde [22,25,27], folgendermaßen erklärt:

Das Spin-Quasidublett, das bei $T > T_C$ den Grundzustand bildet, spaltet bei T_C durch die Austauschwechselwirkung prop. zum Spinnerwartungswert auf. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten innerhalb des nun aufgespaltenen Dubletts gehen mit fallender Temperatur rasch gegen Null. Der Relaxationscharakter der Spektren verschwindet deshalb schon knapp unter T_C ; man mißt nur noch das reine Spektrum des Grundzustandes.

Der Mechanismus ist also nicht spezifisch "kritisch", denn die Fluktuationsraten bei Annäherung von oben an T_C müssen von vorneherein im kritischen Bereich liegen (Es ist außerdem unklar, warum die Fluktuationsraten bei T_C einen Sprung machen müssen, um die gemessenen Spektren zu erklären [23,25], obwohl als Relaxationsmechanismus die temperaturunabhängige Spin-Spin-Wechselwirkung angenommen wurde).

Dennoch scheint es sich bei manchen der veröffentlichten Beispiele [23] tatsächlich um Spin-Relaxationen zu handeln, da die Spektren im Zwischengebiet kritischer Übergangsraten die typische Fluktuationsverbreiterung zeigen.

c) Messungen, die nicht mit Relaxation erklärbar sind

Die ersten "kritischen" Mössbauermessungen, die sich mit keiner möglichen Wahl der Fluktuationszeit als Spin-Relaxationen erklären ließen, stammen von dem schwachen Ferromagneten Yttrium-Eisen-Granat und von dem Antiferromagneten FeF_3 [26]. Dort beobachtet man bei Annäherung an die kritische Temperatur das Herauswachsen des paramagnetischen Peaks, während gleichzeitig daneben noch gut aufgelöst das geordnete Spektrum existiert. Beide Anteile sind nur unwesentlich verbreitert gegenüber den Linienbreiten, die man weit entfernt von T_C mißt.

Die Klärung dieses Effektes, also der Koexistenz von unverbreitertem geordnetem und paramagnetischem Spektrum bei Annäherung an die kritische Temperatur von unten, erfolgte 1969 durch Levinson, Luban und Shtrikman [26]. Sie erklärten die Spektren durch einen "kritischen Superparamagnetismus".

d) Kollektiver oder Superparamagnetismus (allgemein)

Zerkleinert man ferromagnetisches Material in Partikel mit Korngrößen $\leq 100 \text{ \AA}$, so besteht jedes Teilchen aus einer Domäne einheitlicher Magnetisierung (dieser Durchmesser läßt sich abschätzen über die freie Energie in einer geordneten Substanz [29]).

Um die Magnetisierung eines Eindomänenteilchens von einer leichten Achse in eine andere springen zu lassen, ist eine Energiebarriere der Größe $K \cdot V$ (K Anisotropiekonstante; V Volumen des Partikels) zu überwinden. Vorausgesetzt ist dabei, daß die magnetischen Momente der einzelnen Teilchen untereinander praktisch keine Wechselwirkung haben.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Magnetisierungsachsen aufgrund thermischer Bewegung ist prop. dem Boltzmannfaktor $e^{-K \cdot V / kT}$. Die Frequenz f , mit der die Magnetisierung springt, ist bei $H_a = 0$ gegeben durch:

$$f = f_0 \cdot e^{-K \cdot V / kT} \quad (23)$$

f_0 ist ein Frequenzfaktor, der aus gyromagnetischen Überlegungen folgt. Er ist in 1. Näherung nur vom Material abhängig, und ist im wesentlichen gleich der Larmorfrequenz des Teilchens im kritischen Feld H_c , das statisch nötig wäre zur Magnetisierungsumkehr (genauer bei Brown [30]), also:

$$f_0 = \gamma \cdot K / 2\pi J \quad (24)$$

wo: $\gamma = e/mc$: gyromagnet. Verhältnis des Elektrons;

K : Anisotropiekonstante;

J : Sättigungsmagnetisierung.

Beim Einsetzen von typischen Werten für Fe^{2+} -Substanzen (K wesentlich größer als bei Fe^{3+}) erhält man: $f_0 \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Die magnetische Entkopplung der Partikel (Fluktuation der makroskopischen Magnetisierung) wirkt sich aus:

i) bei Magnetisierungsmessungen;

Um eine Ansammlung superparamagnetischer Teilchen, die je 10^4 - $10^6 \mu_B$ als magnetisches Moment tragen, zu ordnen, d.h. in die magnetische Sättigung zu bringen, sind nicht (wie beim geordneten Grobmaterial) die Wandverschiebungsenergien aufzubringen, sondern die wesentlich höheren magnetischen Einstellenergien $-M \cdot H \approx -10^5 \mu_B \cdot H$. Die superparamagnetische Sättigung tritt also ein, wenn H einige $kT/10^5 \mu_B$ wird. Die paramagnetische Sättigung, d.i. die völlige Parallelstellung aller Momente, wird erst erreicht, wenn gilt: $H = \text{einige } kT/4 \mu_B$.

Die Magnetisierungskurven $M(H/T)$ unterscheiden sich also in allen drei Fällen (Para-, Superpara-, Ferromagnetismus) charakteristisch (Fig.20).

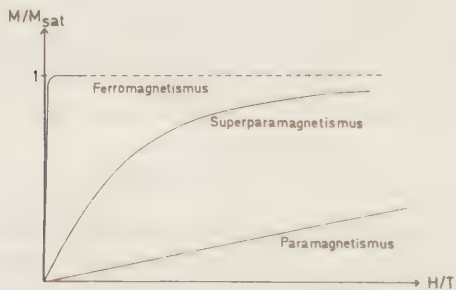


Fig.20 Magnetisierungskurven bei Ferro-, Superpara- und Paramagnetismus. Die paramagnetische Sättigung wird von allen Kurven bei $4 \mu_B \cdot H \approx kT$ erreicht.

Der Superparamagnet verhält sich also bei Magnetisierungsmessungen wie ein Paramagnet mit "Supermomenten".

ii) im Mössbauerspektrum;

Mit der gleichen Rate wie die Magnetisierung fluktuiert das Feld am Kernort zwischen den leichten Achsen. Dies kann, wenn das Teilchenvolumen in einer kritischen Größe liegt, nach (23) in solchen Zeiten $1/f$ erfolgen, die beim Mössbauereffekt zu Relaxationsspektren führen. Solche Messungen wurden an kleinen Teilchen in Abhängigkeit vom Teilchenvolumen und der Temperatur durchgeführt [31,32] .

e) Superparamagnetismus im Kompaktmaterial; Voraussetzungen für "kritischen Superparamagnetismus"

In grobkristallinen magnetisch geordneten Substanzen gibt es zwei Ursachen für die Ausbildung von Bezirken einheitlicher Magnetisierung:

1) Magnetische Domänenbildung;

Sie hat energetische Gründe und erfolgt deshalb auch im Einkristall. Die "magnetische Korngröße" liegt bei Ferromagneten bei ca. 10^{-2} cm, bei Antiferromagneten bei ca. 10^{-1} cm. Die magnetischen Domänen sind energetisch aneinander gekoppelt.

ii) Kristallographische Kornbildung;

Die Versetzungsdichte in kristallinem Material kann - je nach Herstellung und Vorbehandlung - von $10^3/\text{cm}^3$ (beste Einkristalle) bis $10^{18}/\text{cm}^3$ (schwer deformierte Materialien) reichen. Die maximale Versetzungsdichte würde einer durchschnittlichen Korngröße von $100 \text{ \AA}$ entsprechen.

Bei über chemische Reaktionen dargestellten Pulvermaterialien kann man zwar sicher nicht vom maximalen, aber doch von einem sehr hohen Imperfektionsgrad ausgehen. Ein nicht unerheblicher Teil des Materials besteht also aus kristallographisch einheitlichen Bezirken mit Durchmessern $\leq 100 \text{ \AA}$.

Die einheitliche Magnetisierung greift sicher nicht über Kristalldefekte über. Da außerdem Imperfektionen im Kristall

meist eine Aufweitung des Gitters entlang der Störflächen bewirken, ist die Wandenergie kleiner als im perfekten Kristall. Man kann also annehmen, daß die "Versetzungsdomänen" energetisch weitgehend entkoppelt sind.

Damit sind auch im magnetischen Kompaktkörper die Voraussetzungen für superparamagnetisches Verhalten gegeben:

Bei Annäherung an den kritischen Punkt von unten geht die Anisotropieenergie K gegen Null. Bei fallendem K fluktuiert zuerst in den kleinsten Körnern die Magnetisierung gemäß (23) so schnell, daß die betroffenen magnetischen Ionen ein Relaxationsspektrum liefern. Mit steigender Temperatur kommen immer größere Bereiche in die kritische Gegend der Fluktuationszeiten, während in den kleineren Bezirken die Magnetisierungsumkehr schon so schnell erfolgt, daß sie das unverbreiterte paramagnetische Spektrum liefern.

Man berechnet nach (23), daß für $K \approx 2 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ (d.i. schon 2 Größenordnungen kleiner als der typische Wert für Fe^{2+} -Antiferromagneten im Sättigungsgebiet; d.h. T sehr nahe T_N) und $f_0 = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ gerade bei etwa $100 \text{ \AA}$ Durchmesser die kritische Frequenz von 10^8 s^{-1} erreicht ist. Nimmt man (bei fester Temperatur, d.h. festem K) eine Verteilung der Korngröße von $100 \pm 50 \text{ \AA}$ an, so bedeutet dies eine Spanne in der Fluktuationsfrequenz von fast vier Zehnerpotenzen. Andererseits erstreckt sich der Bereich der Relaxationszeiten, in dem die Spektren starke Verbreiterungen zeigen, nur über etwa zwei Größenordnungen.

Die Magnetisierung springt also bei einer festen Temperatur immer nur in einem Teil der Kristallbereiche in "Mössbauer-kritischer" Weise. Wie groß dieser Anteil ist, hängt sowohl von der mittleren Korngröße als auch von der Breite der Verteilung der Größen um diesen Mittelwert ab. Der ganze restliche Kristall liefert unverbreiterte - je nach Partikelgröße aufgespaltene oder paramagnetische - Spektren.

Es gelang Levinson [26], mit dieser Vorstellung die kritischen FeF_3 -Spektren mit einer mittleren Energiebarriere von $\langle K \cdot V \rangle = (2.8 \dots 3.4 \cdot 10^3 \text{ K}) \cdot k_B$ (temperaturabhängig wegen K)

und einer Gaußverteilung der Breite $\langle K \cdot V \rangle / 2$ um diesen Mittelwert sehr gut zu fitten.

Dagegen sind alle Versuche gescheitert, die Spektren als Relaxationsspektren, d.h. mit einer einheitlichen Relaxationszeit zu fitten. Es gelang auch nicht, die Ergebnisse mit einer Temperaturverteilung über die Probe bzw. einer Verschmierung der Neeltemperatur zu erklären.

Alle vorgebrachten Einwände sind im Grunde ohne Rechnung anhand der typischen Züge der Spektren ($\sqrt{26}$, Fig.4) zu entkräften. Spin-Relaxationen würden im Übergangsgebiet die Linien wesentlich verbreitern; Temperatur- oder Curie-Temperatur-Inhomogenitäten würden notwendig zu einer kontinuierlichen Verschmierung des geordneten Untergrunds führen.

Eine weitere Stütze für den kritischen Superparamagnetismus ist die Tatsache, daß die Form der Spektren im Übergangsgebiet (besonders das Verhältnis der Fläche im paramagnetischen Peak zur Restfläche) probenabhängig ist. Begründung: die Verteilung der Mikrovolumina und damit der Fluktuationsraten hängt von der Versetzungsdichte, d.h. aber von der Probenherstellung, ab.

f) Kritischer Superparamagnetismus in α -FeSO₄ (unterhalb T_N)

In der Literatur finden sich bisher nur Fe³⁺-Substanzen, an denen kritischer Superparamagnetismus nachgewiesen werden konnte, d.h. bei denen die Spektren unterhalb T_{krit} nur mit einer breiten Verteilung von Relaxationszeiten erklärt werden konnten.

Bei den in Fig.19 abgebildeten Spektren von α -FeSO₄ scheint es sich um das erste Beispiel einer Fe²⁺-Substanz zu handeln, an der der Effekt zu sehen ist.

Da die Spektren die typische Koexistenz fast schmaler Linien für die geordnete und die ungeordnete Phase zeigen, liegen in der Tat keine Spin-Relaxationen vor.

Die ersten Andeutungen superparamagnetischen Verhaltens sieht man in den Spektren bei 22.4 und 22.8K ($T \geq T_N - 1.1$ K).

Andeutungsweise erkennt man Höcker bei der Energie der späteren π -Linie.

Außerdem sind die äußeren Linien gegenüber der Linienbreite von ca. 0.4 mm/s (weit entfernt von der Neeltemperatur) in steigendem Maß relaxationsverbreitert (Faktor 1.25 und 1.65).

Im 22.8 K-Spektrum ist zum ersten Mal auch deutlich eine Abweichung von den Intensitäts-Summenregeln, die im Pulverspektrum mit einheitlichen Kernortverhältnissen gelten müssen, zu erkennen.

Bei 23.1 K sind dann die paramagnetischen Linien ganz prominent. Die σ -Linie ist sowohl wegen Relaxation verbreitert als auch deswegen, weil in ihren Flanken die Linien ② und ⑧ des geordneten Spektrums sitzen. Die Breiten der Außenlinien ④ und ⑥ haben sich, soweit erkennbar, kaum weiter vergrößert; d.h. aber, der Anteil an Partikeln, in denen die Magnetisierung mit solcher Zeitkonstante fluktuiert, daß ihr Spektrum i) stark relaxationsverbreitert ist und ii) noch den Habitus des geordneten Spektrums hat, ist nicht mehr gestiegen. Dagegen ist der Anteil der Körner, die sich noch im quasistationären geordneten Zustand befinden, stark gefallen. Dies drückt sich in der Intensitätsverschiebung zugunsten der Dublettlinien aus.

Bei 23.3 K (d.i. 0.2 K unter dem Neelpunkt) ist im Untergrund immer noch ein aufgelöstes Hyperfein-Spektrum zu sehen.

g) Dublettasymmetrie im Superparamagnetischen Mössbauer-spektrum

Das innere Feld springt beim uniaxialen Antiferromagneten (α -FeSO₄) zwischen zwei gleich großen Werten. Beide Zustände sind durch eine Barriere getrennt, aber energetisch gleichwertig, d.h. die wechselseitigen Übergangsraten sind gleich groß.

Diesen Fall - Spin-Flip mit einheitlicher Fluktuationsrate bei Anwesenheit eines statischen EFG - hat Blume in Abhängigkeit von der Fluktuationszeit gerechnet (Ref.33, Fig.1a); hier Fig.21).

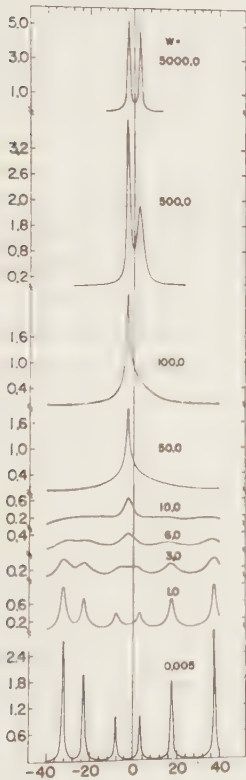


Fig.21 Mössbauerspektren bei einem zwischen +H und -H mit der Frequenz W (in MHz) fluktuierenden inneren Feld bei Anwesenheit eines statischen EFG mit $V_{zz} \parallel \underline{H}$ (Fig.1a) aus 33)

Man erkennt (mit steigender Flipfrequenz) den Übergang vom voll aufgelösten Hyperfein-Spektrum über nahezu unstrukturierte Zwischenstadien zu einem asymmetrischen Dublett. Die Fluktuationszeit überstreicht dabei etwa zwei Zehnerpotenzen.

Die A s y m m e t r i e im Quadrupoldublett ist allerdings

erst völlig verschwunden, wenn die Flipfrequenz nochmals um zwei Größenordnungen gestiegen ist (der Grund für die Asymmetrie: die Larmorfrequenz für die $(|m| = 3/2)$ -Zustände des angeregten Fe-Niveaus liegt um den Faktor 3 höher als die der $(|m| = 1/2)$ -Zustände; daher verbreitert mit steigender Relaxationsfrequenz immer zuerst die σ -Linie; folglich ist sie auch als erste wieder verschmälert).

Um ein Superparamagnetismus-Mössbauerspektrum zu erhalten, muß man sich über sämtliche Bilder aus Fig.21 eine breite Verteilung (4 Zehnerpotenzen) von Energiebarrieren, d.h. Fluktuationszeiten, gelegt denken.

Als einziges Relaxationsmerkmal wird sich in einem so überlagerten Spektrum (außer einer leichten Verbreiterung der magnetisch aufgespaltenen Linien) die Dublettasymmetrie zeigen wegen ihres großen Existenzbereiches in der Zeitskala. Dies entspricht den experimentellen Beobachtungen (Fig.19).

Die Spektren zeigen die σ -Linie bei der kleineren Energie. Dies bestätigt das aus dem Tieftemperaturspektrum (Fig.4) bekannte positive Vorzeichen des EFG.

h) "Kritische Fluktuationen" (oberhalb T_N)

Das Spektrum bei 23.7K (0.2K oberhalb der extrapolierten Neeltemperatur) zeigt noch typische Relaxationszüge (Fig.19): verbreiterte Linien (die asymptotische Linienbreite im paramagnetischen Zustand ist aus dem 34 K-Spektrum zu entnehmen), Asymmetrie des Quadrupoldupletts, Rest eines geordneten Untergrundes.

Solche Erscheinungen wurden erstmals systematisch von Groll [22] studiert, der am ferromagnetischen EuO das asymptotische Abfallen der Linienbreite des paramagnetischen Peaks oberhalb T_C gegen den Endwert verfolgte (mit einer wesentlich genaueren Temperaturmessung als in der vorliegenden Arbeit). Der asymptotische Wert stellt sich erst etwa 3K oberhalb der Curie-Temperatur (69K) ein.

Aus Suszeptibilitätsmessungen um den Curie-Punkt herum, war die Verteilung der Curie-Temperaturen innerhalb der

Substanz aufgrund von Inhomogenitäten bekannt. Diese Verschmierung der Ordnungstemperatur konnte jedoch weder in den qualitativen Zügen noch annähernd quantitativ den Verlauf der Linienbreite über T erklären.

Groll erklärte deshalb seine Messungen oberhalb T_C mit "kritischen Fluktuationen". Dabei legt er die Vorstellung zugrunde, daß knapp oberhalb der Ordnungstemperatur immer wieder lokale Magnetisierungen auftreten, die das Material innerhalb einer bestimmten Korrelationsreichweite polarisieren, die aber aufgrund der Temperaturbewegung rasch wieder "zerfließen". Diese Wiedereinstellung des Gleichgewichtszustandes (Unordnung) erfolgt in einer bestimmten Zeit τ . Diese ist ∞ für $T < T_{\text{krit}}$ und fällt oberhalb T_{krit} mit steigender Temperatur rasch gegen Null.

Die Zeit τ ist ein Maß dafür, wie häufig die Umgebung eines Mössbauerkerns pro Zeit zwischen Ordnung und Unordnung wechselt. τ läßt sich z.B. in einem Spin-Diffusionsmodell berechnen [34].

Falls τ in die Gegend der kritischen Mössbauerzeit kommt, führt dies wiederum zu Relaxationserscheinungen im Spektrum.

Der diskutierte Effekt ist ebenso wie der kritische Superparamagnetismus unterhalb T_N typisch "kritisch". Er sollte bei allen geordneten Substanzen beobachtbar sein.

Die Verbreiterung und der Untergrund im 23.7 K-Spektrum (Fig.19) könnten dadurch erklärbar sein.

Weit oberhalb des Neelpunktes (bei 33.9K) sieht man schließlich das endgültige verschmälerte Dublett.

II. β -FeSO₄, γ -FeSO₄

II.1 Entdeckung und Darstellung der instabilen Formen der wasserfreien Übergangsmetallsulfate

II.1.A) Pbnm-Reihe der wasserfreien Sulfate

Außer der in I.1.A)g) behandelten isomorphen Reihe von wasserfreien Sulfaten der Übergangsmetalle:



(Zn- und Cu-Salz instabil),

die alle in D_{2h}^{17} kristallisieren, ist eine zweite isomorphe Gruppe bekannt:



(Co- und Fe-Salz instabil)

Die Raumgruppe dieser Salze ist D_{2h}^{16} (Pbnm).

Bis vor kurzem war als einzige der instabilen Formen die Pbnm-Modifikation von CoSO_4 bekannt.

Wegen der großen Ähnlichkeit der Ionenradien aller 2-fach geladenen Übergangsmetallionen lag jedoch die Vermutung nahe, daß auch bei Fe, Zn, Mn, Cu und Ni beide Formen existieren. Da die jeweils 2. Modifikation nicht bei Normalbedingungen entsteht, versuchte Pistorius 1961, die unbekannten Phasen in einer Hochdruckapparatur darzustellen [35]. Es gelang ihm die Synthese sowohl der Cmcm (α)-Formen von CuSO_4 und ZnSO_4 als auch einer Pbnm (β)-Form von FeSO_4 . Damit ist die Analogie der beiden isomorphen Reihen (bis auf Mn- und NiSO_4) gesichert.

Einige der Salze (CuSO_4 , ZnSO_4) sind bei Zimmertemperatur in der Hochtemperatur-Phase stabil, da die Phasengrenze bei Zimmertemperatur über Normaldruck liegt.

Die Phasengrenze zwischen verschiedenen kristallinen Modifikationen derselben Substanz im p-T-Diagramm hat einen linearen Verlauf:

den durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben. Falls einer der an einem Übergang beteiligten Partner ein Gas ist, sind die $p(T)$ -Abhängigkeiten geschlossen bekannt. ($\ln p \sim -1/T$; Dampfdruckkurven).

Die Entwässerung läuft bei Normaldruck (gestrichelt in Fig.22) in folgenden Stufen ab:

- i) 60°C : Inkongruente Schmelze $\longrightarrow$ Bodenkörper $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + FeSO_4 -Lösung (Kurve ②)
- ii) 98°C : Kongruente Schmelze $\longrightarrow$ Bodenkörper FeSO_4 + gesättigte FeSO_4 -Lösung (Kurve ④)
- iii) 114°C : Kochen der gesättigten FeSO_4 -Lösung (Siedepunkterhöhung von H_2O) $\longrightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6 H_2O dampfen ab) (Kurve ⑥)
- iv) 289°C : Abspalten des letzten Mols Wasser $\longrightarrow \alpha\text{-FeSO}_4$ (Kurve ⑧)

Die Abfolge der Dehydratisierungsreaktionen ändert sich mit fallendem Druck:

Bei ca. 400 Torr (Pkt.B in Fig.22) unterschreitet die Dampfdruckkurve der gesättigten FeSO_4 -Lösung die Dissoziationsgrenze der zweiten 3 Mole Wasser, d.h. nun siedet die inkongruente FeSO_4 -Lösung unter Bildung des festen Tetrahydrats (Kurve ③). Die Wasserabspaltung zum Monohydrat erfolgt dampfförmig (Kurve ⑥).

Bei $p \leq 180$ Torr (Pkt.A in Fig.22) fällt der Siedepunkt auch unter die erste Abspaltungstemperatur; alle Wassermole (Reihenfolge 3 (Kurve ①), 3 (Kurve ⑥), 1 (Kurve ⑧)) gehen jetzt gasförmig ab.

Das Phasendiagramm wurde zu hohen Drucken hin extrapoliert (dort liegen keine Messungen vor). Oberhalb $p_{\text{krit}}(\text{H}_2\text{O})$ (krit. Punkt von H_2O : F in Fig.22) muß die "Kochkurve" ⑤ wegfallen. Das Wasser geht bei höheren Drucken bei ②, ④ und ⑧ dampfförmig ab.

b) Darstellung von β -FeSO₄ unter hohem Druck

Die beiden allotropen Formen von CoSO₄ wandeln bei Normaldruck bei ca. 450°C reversibel ineinander um. Der analoge Übergang erfolgt bei FeSO₄ nicht. Weitere Temperaturerhöhung bei Normaldruck über den Dissoziationspunkt des letzten Moles H₂O hinaus führt bei 574°C zur Zersetzung der Substanz in FeO und SO₂.

Die Darstellung von β -FeSO₄ gelang Pistorius jedoch unter $p = 5$ kbar und $T = 800^\circ\text{C}$. [38].

Die α - β -Umwandlungskurve muß also die Zersetzungskurve (10) bei $p < 5$ kbar schneiden. Sie muß positive Steigung haben, da das Molvolumen beim Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ steigt (s.u.). In Fig.22 wurde eine mögliche Übergangskurve mit $A = 200$ bar/K eingezeichnet (11).

Zwischen den Drucken, die bei den Punkten C und D (Fig.22) herrschen, würde demnach der Phasenübergang aus der α -Phase nach der vollständigen Wasserabspaltung erfolgen. Oberhalb von D würde beim Abgehen des letzten H₂O-Moles sofort die β -Form kristallisieren.

Der Druck, unter dem Pistorius die Umwandlung gelang (5 kbar), ist in Fig.22 eingezeichnet (obere gestrichelte Linie). Wenn die Extrapolation der Zersetzungskurve (10) zu hohen Drucken erlaubt ist, liegt der Arbeitspunkt von Pistorius (E in Fig.22) schon außerhalb des Existenzbereiches des wasserfreien Sulfats. Dies könnte erklären, warum es nicht gelang, die $p(T)$ -Abhängigkeit der FeSO₄-Phasenumwandlung aufzunehmen. Die erfolgreichen Umwandlungsversuche bei 800°C sind u.U. auf Dissoziationsverzögerungen zurückzuführen.

c) Rekristallisation unter Vakuum; Zweite Darstellungsmethode für die Hochtemperaturformen

Alle bisher diskutierten Übergänge äußern sich im DTA-Signal als endotherme Peaks. Bei $p \leq 10$ Torr fanden Pribylov et al. [36,37] einen Effekt, der bei höheren Drucken nicht auftritt:

nach dem Abgehen aller Wassermole zeigt sich bei einer bestimmten Temperatur (die Autoren geben an: 198°C , unabhängig von weiterer Druckerniedrigung) ein exothermer Prozeß in der DTA-Kurve, der mit einer Kristallisation im Präparat verbunden ist, während unterhalb dieser Temperatur das Material amorph ist [39].

Bei tieferen Temperaturen werden 2 endotherme Reaktionen angegeben, wovon die erste (Kurve ①) die Fortsetzung des ersten Dissoziationspunktes zu tieferen Drucken ist, während die 2. Umwandlung (Kurve ⑦) als Abdampfen der restlichen 4 Mole Wasser gedeutet wird.

Dieses Auftreten der 3 Reaktionen (①, ⑦ und ⑨) bei scharfen Temperaturen ist nicht in Einklang zu bringen mit den Beobachtungen, die in der vorliegenden Arbeit gemacht wurden:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde bei ca. 1 Torr entwässert. Schon bei Zimmertemperatur wurde starker Gasanfall beobachtet. Dies rührt vom Übergang ①: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ her, der bei Vakuum unter Zimmertemperatur (290 K) fällt.

Die Temperatur im Ofen wurde linear mit der Zeit erhöht; dabei wurde eine nahezu gleichbleibende Gasentwicklung beobachtet. Auch in der $T = f(t)$ -Kurve, die mit einem in die Substanz eingetauchten Thermoelement gemessen wurde (entspricht einem DTA-Signal, da die Heizleistung so geregelt wurde, daß: $T = \alpha + \beta t$), wurden keine Reaktionspeaks gefunden (im Gegensatz zur Entwässerung bei Normaldruck, bei der die einzelnen Punkte ②, ④, ⑤ und ⑧ durch Einbrüche in der T-Kurve zu erkennen sind).

Bei ca. 190° setzte plötzlich die Kristallisation im Präparat ein. Die Reaktion ist so stark exotherm, daß die Proben temperatur vorübergehend um 30 K über die Ofentemperatur ansteigt. Nach Beendigung der Kristallisierung fällt der Druck in der Apparatur um eine Zehnerpotenz; die Entwässerung ist beendet. Das kristallisierte Sulfat war $\text{Pbnm}(\beta)\text{-FeSO}_4$ (identifiziert durch Röntgenbeugung).

Dieselbe Beobachtung wurde von Pannetier et al. [40] gemacht. Die Autoren entwässerten die Fe-, Co- und Zn-Sulfat-Heptahydrate unter einem Druck von 10^{-3} Torr (und erkannten als erste und bislang einzige Gruppe - in Kenntnis der Pistorius-Arbeit [38] und der darin angegebenen Röntgendaten - die Vakuumdehydratisierungsprodukte als die Hochtemperaturformen der wasserfreien Sulfate). Auch dort wurde eine konstante Wasserabgabe mit steigender Temperatur beobachtet, deren Ende genau mit dem Einsetzen der exothermen Kristallbildung zusammenfällt.

d) Deutung der amorphen Phase und der Bildung der β -Formen unter Vakuum

Die α -Form geht beim Hochdruck-Übergang (Fig.22) unter Aufnahme von Umwandlungswärme in die β -Form über, d.h. die Hochtemperaturmodifikation ist die höherenergetische Phase. Dies äußert sich bei allen allotropen Sulfaten auch darin, daß die Pbnm-Form die geringere Dichte hat.

Entwässert man unter Vakuum, so wird der Arbeitsdruck durch ständiges Absaugen der Gasatmosphäre in der Apparatur aufrechterhalten, da die Zufuhr atmosphärischer Luft durch die Apparaturlecks kompensiert werden muß.

Der Volumenumsatz, d.h. der Anteil der im Rezipienten beim Arbeitsdruck insgesamt enthaltenen Gasmoleküle, der pro Zeit durch die Pumpe abgesaugt wird, steigt mit fallendem Druck: je höher der Gesamtdruck in der Apparatur ist, mit desto geringerer Geschwindigkeit driftet die gesamte Gassäule durch den Rezipienten.

In der Apparatur trägt der H_2O -Dampfdruck der gerade vorhandenen Hydratstufe innerhalb einer gewissen geometrischen Umgebung der Probe zum Gesamtdruck als Partialdruck bei (er ist stets niedriger als der Gesamtdruck; sonst würde die Umsetzung zur nächstniedrigeren Stufe einsetzen).

Man kann abschätzen, daß eine Stoffmenge von 100 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ihr gesamtes Kristallwasser in etwa 1 Stunde zur Auf-

rechterhaltung des H_2O -Dampfdruckes verbraucht ist. Es ist einsichtig, daß das Anhydrat, das nach diesem "Absaugen" des Kristallwassers zurückbleibt, amorph bleibt, solange der Prozeß nicht beendet ist (dies ist der experimentelle Befund); denn es bleibt für den schon entwässerten Teil des Kristalls "keine Zeit" zur Kristallisation, da ständig Wasser aus den tieferen Partien nachdiffundiert. Ist das Wasser völlig entzogen, setzt die Kristallisation offenbar unverzüglich ein; aus den beim Einsetzen des Kristallisationsvorgangs noch nicht völlig entwässerten Kristalliten wird (bei Entwässerung von Pulvern uneinheitlicher Korngröße) durch die freiwerdende Kristallisationswärme das Restwasser ausgetrieben.

Da das amorphe Anhydrat, verglichen mit allen kristallisierten Formen, eine Phase sehr hoher freier Enthalpie ist, ist es nicht uneinsichtig, daß sich bei der Rekristallisation nicht unmittelbar die eigentliche stabile Phase (d.i. α - $FeSO_4$), sondern die kalorisch höhere Modifikation (β - $FeSO_4$) bildet; dieses Verhalten wird auch vorhergesagt von der "Ostwaldschen Stufenregel".

Trifft diese Deutung der Tieftemperaturübergänge aus der amorphen in die Hochtemperaturphase zu, so ist die Einsatzttemperatur der Kristallisation bei gegebenen Druck nicht fix, sondern hängt i) von der Heizgeschwindigkeit und ii) von der Apparatur (Geometrie, Leckrate) ab.

e) Metastabilität der Pbnm-Modifikationen

Die Übergänge entlang der α - β -Grenze sind reversibel; die Hochtemperaturmodifikationen sind aber metastabil mit einer Halbwertszeit von einigen Wochen. Daher läßt sich mit den β -Formen der Übergangsmetallsulfate experimentieren. Der Grund liegt darin, daß die α -Phase von der Hochtemperaturform her nur über eine Energiebarriere erreichbar ist. Dies wird klar bei der Betrachtung der Struktur von β - $FeSO_4$.

II.2 Mössbauer- und Röntgenuntersuchungen an den FeSO_4 - Hochtemperaturformen

II.2.A) β - FeSO_4 : Struktur

a) Kristallstruktur von β - FeSO_4

β - FeSO_4 kristallisiert in der Raumgruppe D_{2h}^{16} (Pbnm). Diese ist wie D_{2h}^{17} orthorhombisch, aber von niedriger Symmetrie (sie enthält weniger Symmetrieelemente in der Elementarzelle; die Plätze höchster Symmetrie haben niedrigere Punktgruppen). Die Struktur wurde in derselben Art bestimmt, in der Pistorius von der geglückten Hochdruck-Synthese berichtet [38]. Die Pulveraufnahme an der Substanz konnten gefittet werden mit den Gitterkonstanten:

$$a = 4.765 \text{ \AA}; \quad b = 8.671 \text{ \AA}; \quad c = 6.777 \text{ \AA}$$

(Diese Werte sind bis auf $\pm 1.5\%$ gleich denen, die von Hammel 1936 an " FeSO_4 " gemessen wurden (Ref.1, s. auch I.1.A)f)); Hammel entwässerte unter Vakuum und erhielt deshalb β - FeSO_4 . Die Werte standen gegen die Ergebnisse aller Nachfolgemessungen; sie blieben unverstanden bis zur Pistorius-Darstellung 1961).

Die Koordinaten der Ionen wurden nicht bestimmt. Wegen der fast gleichen Ionenradien von Fe^{2+} und Co^{2+} ist es erlaubt, die Koordinaten von β - CoSO_4 [5] zu übernehmen (die Gitterkonstanten der beiden β -Salze unterscheiden sich um $\leq 1\%$; bei den α -Sulfaten der beiden Metalle sind alle Koordinaten um weniger als 1% der Gitterkonstanten in der entsprechenden Richtung verschieden [4,5]).

Im β - FeSO_4 sind der allgemeine Platz einfach (O), ein spezieller Platz mit zwei Freiheitsgraden dreifach (2mal O, S), und der speziellste Platz einfach (Fe) besetzt. Die Koordinaten sind in Tab.6 angegeben.

Die Besetzung der Einheitszelle und das Symmetriegerüst zeigt Fig.23.

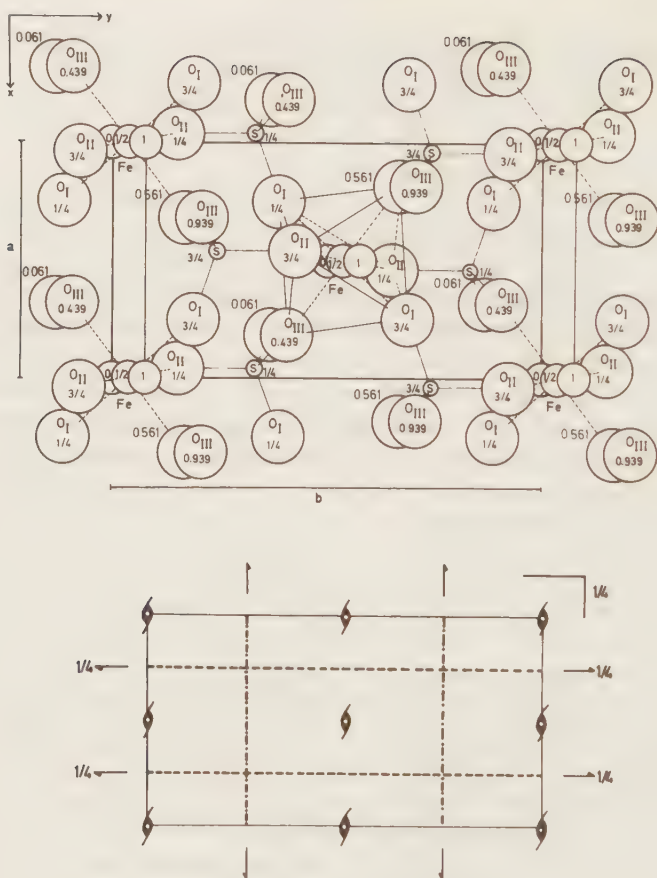


Fig.23 Elementarzelle und Symmetriegerüst von $\beta\text{-FeSO}_4$

Das Internat. Symbol von D_{2h}^{16} ist Pbnm: das Translationsgitter ist primitiv rhombisch. Die erzeugenden Elemente der Gruppe (außer Translationen) sind - in der Reihenfolge im Symbol - eine $\underline{b}$ -Gleitspiegelung (bei $x = 1/4$), eine diagonale Gleitspiegelung um $(\underline{a} + \underline{c})/2$ (bei $y = 1/4$) und eine Spiegelebene (bei $z = 1/4$).

Ion	Platz	Zähligkeit	Punktgruppe
Fe	a) 0,0,0	4	C ₁ (1)
S	c) x,y,1/4 (x=0.958; y=0.314)	4	C _s (m)
O _I	c) x,y,1/4 (x=0.25; y=0.370)	4	C _s (m)
O _{II}	c) x,y,1/4 (x=0.958; y=0.133)	4	C _s (m)
O _{III}	d) x,y,z (x=0.819; y=0.370; z=0.061)	8	C ₁ (1)

Tab.6 Koordinaten von β -FeSO₄ (Pbnm)

Das Symmetriegerüst der Gruppe (Fig.23) enthält 26 Elemente (halbsovielen wie Cmc). Durch Vergleich der Gerüste erkennt man: Jedes Element von D_{2h}¹⁶ ist Element von D_{2h}¹⁷:
D_{2h}¹⁶ ist Untergruppe von D_{2h}¹⁷.

b) Vergleich: α -FeSO₄ $\longleftrightarrow$ β -FeSO₄

Der spezielle Platz a) in Pbnm bildet ein höhersymmetrisches als das Grundgitter, nämlich rhombisch basiszentriert mit halber Gitterkonstante in c. Die Anordnung der Fe in der Elementarzelle ist also identisch mit dem Fe-Untergitter in α -FeSO₄ (Fig.1; Fig.23). Die Punktsymmetrie der Fe-Umgebung ist bei β -FeSO₄ nur noch die Inversion.

Die S-Ionen sind nicht mehr symmetriefixiert bei x = 0, befinden sich aber noch nahezu bei den gleichen Koordinaten wie im α -FeSO₄: das dem in der Cmc-Form bei (0, 0.361, 1/4) sitzenden Schwefel in der Pbnm-Form entsprechende Ion hat die Koordinaten (-0.042, 0.314, 1/4).

Die Unterschiede zwischen α - und β -Sulfat bestehen:

- 1) in einer Vergrößerung der Elementarzelle bei α -FeSO₄ um 2.5 % gegenüber der Tieftemperaturform,

- ii) in einer Verdrehung der SO_4 -Tetraeder um das Zentralion; die Drehung erfolgt um die c -Achse um ca. $2\pi/3$ (Fig.1; Fig.23). Dabei drehen die beiden Sulfat-Ionen bei $x = 0$ bzw. ≈ 0 beim Übergang zu β im Uhrzeigersinn, die bei $x = 1/2$ im Gegenuhrzeigersinn.

Die beiden Gitterformen sind energetisch verschieden; die Energiedifferenz muß bei der Umwandlung zugeführt werden. Andererseits fordert der Übergang von jedem Sulfat-Ion die Überwindung einer Barriere, da das Gitter bei der Verdrehung der Tetraeder stark aufgeweitet werden muß. Diese Energie wird beim Durchlaufen der Phasengrenze in Richtung $\alpha \rightarrow \beta$ ebenfalls vom Wärmebad zur Verfügung gestellt; sie ist jedoch nach der Umwandlung wieder ins Bad zurückgeflossen.

Wird die Phasengrenze rückwärts überschritten, so ist es - vor allem, wenn man sich genügend schnell von der Übergangstemperatur entfernt (Abschrecken) - unwahrscheinlich, daß der Kristall seiner Umgebung die Energie entziehen kann, die ihn rückwärts über die Barriere hebt. Es ist daher einsichtig, daß die Hochtemperaturform metastabil bleibt. Die Rückwandlungsgeschwindigkeit sollte sich durch Temperaturerhöhung beschleunigen lassen.

II.2.B) Mössbauermessungen an der Hochtemperaturphase von FeSO_4

a) Spektrum bei 4.2K; Auswertung

Am β - FeSO_4 wurden Mössbauerspektren bei $T = 4.2, 9.2, 12.1, 13.6, 16.5, 17.3$ und 18.3K aufgenommen. Das 4.2K -Spektrum zeigt Fig.24.

Das Spektrum zeigt, daß die Substanz magnetisch geordnet ist. Als Ordnungstemperaturtypen kommen nur Antiferromagnetismus oder schwacher Ferromagnetismus infrage. Ferromagnetismus ist bei isolierenden Fe-Verbindungen unbe-

kannt. Ferrimagnetismus ist nicht möglich, da die dafür notwendige Voraussetzung - nichtäquivalente magnetische Gitterplätze - in β -FeSO₄ nicht gegeben ist.

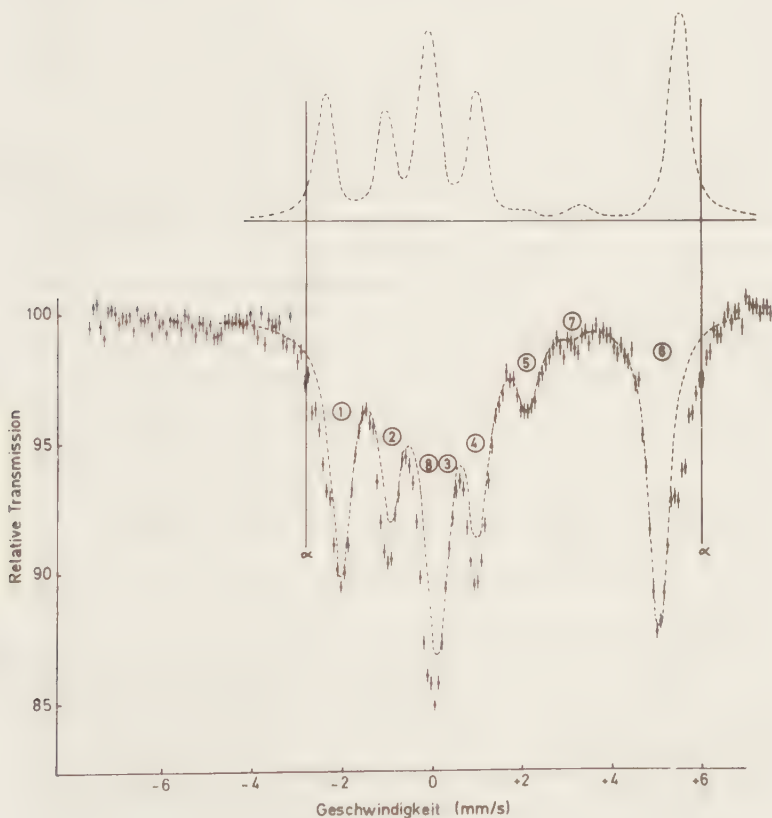


Fig.24 Mössbauerspektrum der Hochtemperaturphase von FeSO₄ (β -FeSO₄ + γ -FeSO₄) bei 4.2K. Eingezeichnet ist das theoretischen Spektrum von β -FeSO₄; oben: Differenzspektrum von γ -FeSO₄ (schematisch); die "alpha"-Marken zeigen die Lage der Linien ① und ⑥ in α -FeSO₄

Im Spektrum lassen sich die Linien ①, ②, ④, ⑤ und ⑥ mit kleinen Fehlern festlegen; die Linien haben nahezu einheitliche Breite (bis auf Dickeneffekte bei den intensivsten Linien). Die Lagen ③, ⑧ und ⑦ folgen aus den Abstandsregeln.

Aus diesem Lagensatz folgen die Kernortgrößen in Abhängigkeit von η (s. I.2.A)b)). Da die Punktgruppe um das Fe^{2+} nur noch i ist, ist der EFG nicht mehr symmetriefixiert, d.h. η läßt sich nicht - wie beim höhersymmetrischen $\alpha\text{-FeSO}_4$ - über die Symmetrie festlegen.

Trotz der prinzipiellen Unbestimmtheit lassen sich die Kernortparameter in gewissen Grenzen festlegen. Man erhält:

$$H_1 = 165.6 \pm 3.7 \text{ kG}; \quad \Delta E_Q = 2.88 \pm 0.10 \text{ mm/s} \quad (26)$$

- i) für $V_{zz} > 0$: $\eta^0 = 0 \dots 25^\circ$; η und φ unbestimmt
- ii) für $V_{zz} < 0$: $\eta^0 = 72 \pm 5^\circ$; $\eta \approx 1$; $\varphi \approx 90^\circ$

Über das Vorzeichen von V_{zz} läßt sich nicht entscheiden.

b) Zweite Komponente im 4.2K-Spektrum (neben $\beta\text{-FeSO}_4$)

Aus dem Satz (26) wurde das theoretische Pulverspektrum berechnet.

Zum genaueren Vergleich mit der Messung wurde nach Lang [42] auf endliche Absorberdicke korrigiert. Die effektiven Dicken der Einzellinien wurden nach Einwaage und nach den Intensitäten im theoretischen Spektrum (d.h. für eff. Dicke Null) bestimmt. Aufgrund der gemessenen Linienbreite von ca. 0.58 mm/s und einer bekannten minimalen "Apparaturlinienbreite" von ca. 0.30 mm/s wurde als Absorberlinienform eine Lorentzkurve natürlicher Linienbreite, gefaltet mit einer Gaußkurve der gleichen Breite, angenommen. Es ergaben sich relative Korrekturen von $\leq 15\%$. Das korrigierte Spektrum ist in Fig.24 eingezeichnet.

An den Außenflanken der Linien ① und ⑥ liegen - deutlich nicht zum einheitlichen Spektrum gehörig - zwei kleinere Linien. Ebenso verbleibt unter den mittleren Linien ②, ③ + ⑧, ④ starke Restintensität. Das gemessene Spektrum zeigt also eine zweite Komponente.

c) Ausschließbare Deutungen der Verunreinigung

Nichteindeutige Kernortverhältnisse können verursacht sein durch eine magnetische Ordnung, die ein Vielfaches der Gitterperiode hat. Eine magnetische Überstruktur teilt jedoch die magnetischen Ionen immer zu gleichen Teilen in magnetisch äquivalente Mengen auf.

Bei z w e i nichtäquivalenten Ionen müßten zwei Spektren im Intensitätsverhältnis 1:1 vorhanden sein. Das Verhältnis im gemessenen Spektrum ist davon weit entfernt. Folglich kann das zweite Spektrum nur von einer zweiten Substanz stammen.

Bildet man die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem β -FeSO₄-Spektrum, so findet man eine Linienstruktur, die dem dominierenden Spektrum stark ähnelt. Allerdings treten durch die Subtraktion große Fehler im Resultat auf ("Geisterlinien").

Bei Unterdrückung aller Strukturen, die offensichtlich systematisch falsch erscheinen, erhält man die in Fig.24 oben eingezeichnete Differenz.

Die Fehler des Verfahrens sind nicht allzu groß, denn sowohl die Intensitäts- wie auch die Abstandsregeln sind ziemlich gut erfüllt (Abweichungen ≤ 20 %). Der Anteil der zweiten Komponente am Gesamtspektrum ist etwa 10 %.

Aus dem Differenzspektrum entnimmt man:

$$H_1 \approx 175 \text{ kG}; \quad \Delta E_Q \approx 3.45 \text{ mm/s}$$

(Fehlerangaben sind nicht möglich).

Die Substanzen, die als Verunreinigung von β -FeSO₄ infrage kommen, sind

- i) α -FeSO₄ (falls die Substanz aus der amorphen Phase nicht vollständig in die β -Form kristallisiert hat)
- ii) alle Hydratstufen: FeSO₄·H₂O, FeSO₄·4H₂O, FeSO₄·7H₂O

i) scheidet aus, da:

- 1) die Röntgenstruktur keinen α -FeSO₄-Anteil liefert (s.u.),
- 2) der Neelpunkt der parasitären Substanz deutlich niedriger ist als der von α -FeSO₄ (s.u.),
- 3) die Differenz kein α -FeSO₄-Spektrum ist; die äußeren Linien von α -FeSO₄ sind in Fig.24 angedeutet.

ii) scheidet aus; denn

- 1) FeSO₄·H₂O wurde im Verlauf dieser Arbeit vermessen: die Substanz ist bei 4.2K geordnet; die Linien liegen aber völlig anders als bei den wasserfreien Sulfaten.
- 2) FeSO₄·7H₂O und FeSO₄·4H₂O sind bis 4.2K paramagnetisch; beide wurden kürzlich vermessen [42].

II.2.C) Parasitäre Hochtemperaturform γ -FeSO₄

a) Polymorphismus von CoSO₄

1965 entdeckten Dunitz und Pauling, daß bei der Darstellung von β -CoSO₄ stets und unabhängig von den Darstellungsbedingungen eine gewisse Menge der Substanz nicht in der D_{2h}¹⁶-Form, sondern in einer dritten, monoklinen Modifikation kristallisiert [43].

Die γ -Form bildet Parasitenkristalle, die stets epitaktisch an größeren Kristallen von β -CoSO₄ anwachsen. Beide Modifikationen sind unter dem Mikroskop unterscheidbar, da sie verschiedene optische Eigenschaften haben.

Die Raumgruppe der monoklinen Form ist $C_{2h}^2 (P2_1/m)$. Da die γ - CoSO_4 -Struktur der von β - CoSO_4 sehr ähnelt (s.u.), liegen die Röntgen-Reflexe beider Modifikationen nahe beieinander. Da außerdem die γ -Form immer den wesentlich kleineren Anteil stellt, wurde sie bei früheren Untersuchungen des CoSO_4 -Polymorphismus [44,45,5] übersehen.

Es lag die Vermutung nahe, daß die Verunreinigung im β - FeSO_4 von einer entsprechenden, bisher unbekannten Hochtemperaturform von FeSO_4 herrührt.

Um dies zu bestätigen, wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Durch Vergleich mit berechneten Röntgenspektren wurde eine Stützung der aufgestellten These angestrebt. Zur Berechnung von Röntgen-Pulverspektren s. Anhang.

b) Röntgenuntersuchung an der Hochtemperaturphase von FeSO_4

Bei der Messung wurde die K_{α} von Cr ($\lambda = 2.2909 \text{ \AA}$) verwendet.

Die gemessenen d-Werte und Intensitäten (s. A1) sind in Tab.7 angegeben. Da die Aufnahmen wegen des hohen Untergrundes (v.a. Schwefel absorbiert Cr-Strahlung stark) nicht sehr kontrastreich waren, wurde nicht photometrisch ausgewertet. Die in Tab.7 angegebenen Intensitäten wurden nach Schätzung in 7 Schwärzungsstufen eingeteilt.

Die Debye-Scherrer-Spektren wurden andererseits nach (A1), (A6) für β - FeSO_4 und das gesuchte γ - FeSO_4 berechnet. Für β - FeSO_4 wurden die Koordinaten aus Tab.6 eingesetzt; die Koordinaten und Gitterkonstanten von γ - FeSO_4 sind in Tab.8 (s.u.) angegeben.

In Tab.7 sind außerdem angegeben: i) die Zuordnung der Linien zu Reflexen einer der 4 Substanzen: β - FeSO_4 , γ - FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ii) die berechneten (β und γ) bzw. Literaturvergleichswerte (H_2O : [46], $4\text{H}_2\text{O}$: [47]) für d, sowie iii) die berechneten und Vergleichswerte für die Intensitäten.

Die theoretischen β - und γ -Intensitäten sind so normiert, daß die Summe in jeder Substanz 100 ergibt; bei den Vergleichswerten der Hydrate ist der höchste Peak auf 100 normiert (nach Literatur).

Nr.	Deutung	d_{gem}	$d_{\text{ber.}}$ bzw. Vgl.	I_{gem}	$I_{\text{ber.}}$ bzw. Vgl.
①	$4\text{H}_2\text{O}(110)$	5.46	5.48	1	80
②	$\text{H}_2\text{O}(011)$	4.84	4.85	5	30
③	$4\text{H}_2\text{O}(120)$	4.51	4.49	1	100
④	$\beta(110)$	4.21	4.18	3	18.2
⑤	$4\text{H}_2\text{O}(002)$	3.99	3.99	1	65
⑥	$\beta(021),$ $\gamma(011, 110)$	3.65	3.63 3.64	4	10.5 31.8
⑦	$\beta(110)$	3.57	3.56	6	28.9
⑧	$4\text{H}_2\text{O}(040),$ $\text{H}_2\text{O}(110, 200),$ $\gamma(111)$	3.43	3.40 3.44 3.41	7	40 100 15.2
⑨	$4\text{H}_2\text{O}(112),$ $\text{H}_2\text{O}(120)$	3.26	3.23 3.28	1	30 21
⑩	$\text{H}_2\text{O}(202)$	3.11	3.12	2	42
⑪	$\beta(112, 022),$ $\gamma(021, 120)$	2.66	2.65 2.65	5	15.3 21.0
⑫	$4\text{H}_2\text{O}(051, 221)$	2.59	2.58	1	25
⑬	$\beta(130)$	2.48	2.47	2	6.9

Tab.7 Debye-Scherrer-Reflexe der Hochtemperaturform von FeSO_4 (d-Werte in Å)

c) Diskussion der Röntgenaufnahme

- i) In der Probe war ein erheblicher Bruchteil von Hydratisierungsprodukten vorhanden. Da sich im Mössbauerspektrum (Fig.24) mit Sicherheit weder Spuren von Monohydrat noch vom Tetrahydrat zeigen, ist anzunehmen, daß die Röntgenprobe durch das Glas des Mark-Röhrchens (Wand-

stärke 1/100 mm) Wasser gezogen hat. Da die Debye-Scherrer-Probe nur wenige mg Substanz enthält, genügen kleinste Wassermengen, um die Probe weitgehend umzusetzen.

- ii) Die Tieftemperaturform von α -FeSO₄ verteilt ihre Gesamtintensität (zufällig) nahezu völlig auf drei Linien; (111) $\hat{=}$ 3.65 Å : I $\approx$ 100; (021) $\hat{=}$ 3.41 Å : I $\approx$ 50; (112)+(200) $\hat{=}$ 2.62 Å : I $\approx$ 100.

Die ersten beiden Linien fallen mit gemessenen Linien aus Tab.8 zusammen. Dagegen liegt die ((112)+(200))-Linie noch soweit von der gemessenen Linie 11 entfernt, daß man durch direkten Vergleich mit Aufnahmen von α -FeSO₄ entscheiden kann, ob (sichtbare) Spuren der Tieftemperaturform anwesend sind.

In der diskutierten Aufnahme ist an der entsprechenden Stelle keine Schwärzung zu sehen.

- iii) Bei der Deutung der Intensitäten beschränken wir uns auf die Reflexe, die nur von den wasserfreien Formen stammen können (4), (6), (7), (11), (13).

Die gemessenen und die theoretischen Intensitäten lassen sich nicht in Einklang bringen, wenn man den Anteil von γ -FeSO₄ Null setzt. Wäre nur β -FeSO₄ vorhanden, so käme insbesondere die Linie (4) in der Aufnahme zu schwach (sie müßte unter den fünf betrachteten Linien die zweitintensivste sein, ist aber tatsächlich die zweitschwächste).

Ordnet man dagegen der γ -Modifikation einen Prozentsatz von etwa 1/3 des β -Anteils zu, so ergibt sich eine (theor.) Intensitätsreihenfolge von (13) : (4) : (6) : (11) : (7) = 7 : 18 : 21 : 22 : 29. Dies stimmt mit der beobachteten Intensitätsabstufung überein.

Ein Anteil von 30 % widerspricht den Beobachtungen im Mössbauerspektrum ($\approx$ 10 %).

Es ist möglich, daß der Anteil der 3. Modifikation von der Herstellung abhängt. Dies wurde nicht untersucht. Eine

zweite mögliche Erklärung wäre, daß bei starker Hydratisierung (wie sie das Röntgenpräparat erlitten hat), die β -Phase williger Wasser zieht als die γ -Phase.

Da außerdem keine der gemessenen Linien (Tab.7) ungeklärt ist, ist die Existenz einer anderen, unbekannten Verunreinigung unwahrscheinlich; es müßten entweder i) alle Linien zufällig unter gedeutete Linien der Aufnahme fallen, oder ii) die Intensität müßte so gleichmäßig über die Linien verteilt sein, daß die Verunreinigung (mind. 10 %) im Untergrund verschwindet.

Da keine unter den stärksten γ -Linien diskret zu allen von den anderen Substanzen stammenden Linien liegt, läßt sich die γ -Form in der Pulver-Aufnahme leider nicht durch eine solche identifizieren.

Deshalb wäre eine Einkristallmessung an der Hochtemperaturform wünschenswert, da bei diesem Verfahren die Linien, die im Pulverspektrum wegen der gleichen Beugungswinkel zufällig entarten, aufgrund der verschiedenen hkl-Werte getrennt werden. Dies würde die gewünschte "diskrete" Entscheidung bringen.

Für eine Einkristallaufnahme dürfte die Größe der nach der Vakuumkristallisation entstehenden Kristalle ausreichen; die Messung dürfte jedoch wegen der starken Hygroskopizität der Substanz auf Schwierigkeiten stoßen.

Die Existenz von γ -FeSO₄ ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit gesichert. Die Gründe (zusammengefaßt):

- i) Im β -FeSO₄-Mössbauerspektrum (Fig.24) taucht eine 2. Komponente auf, die mit keiner der denkbaren Verunreinigungen erklärbar ist.
- ii) Die Intensitätsverhältnisse im Debye-Scherrer-Spektrum kann man nur unter der Annahme der Existenz von γ -FeSO₄ mit den theoretischen Verhältnissen in Übereinstimmung bringen; es wird keine unbekannte Linie in der Aufnahme gefunden.
- iii) Die β -Form von CoSO₄ ist stets von einer monoklinen γ -Form begleitet.

d) Struktur von γ -FeSO₄

Die γ -Modifikationen von Co- und FeSO₄ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C_{2h}² (P2₁/m). Die Besetzung der Elementarzelle und das Strukturgerüst zeigen Fig.25

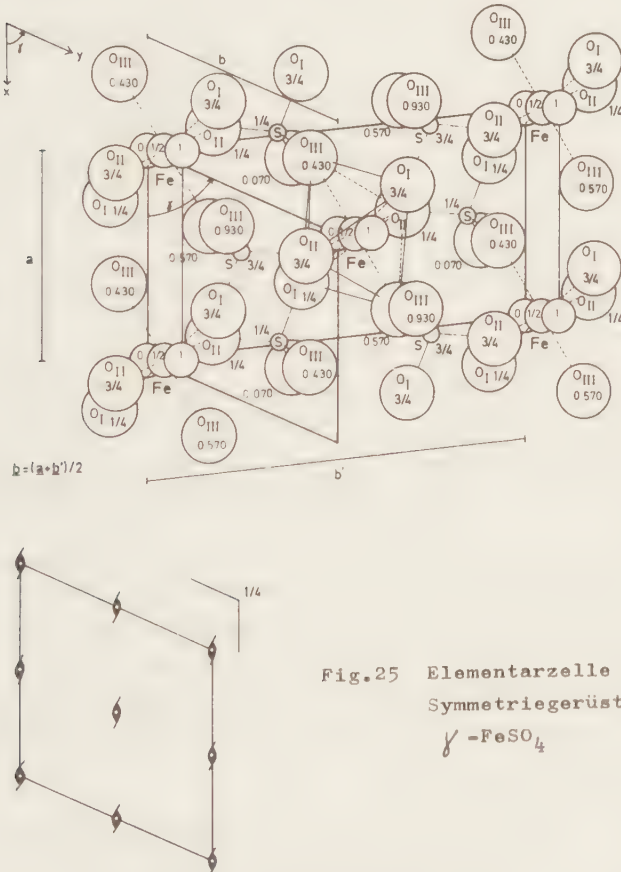


Fig.25 Elementarzelle und Symmetriegerüst von γ -FeSO₄

Die Raumgruppe ist von niedrigerer Symmetrie als die der rhombischen Gruppen Cmc₂m und Pbnm. Das Gerüst enthält 14 Symmetrieelemente. P2₁/m ist Untergruppe von Pbnm, folglich auch von Cmc₂m.

Das Gitter geht aus dem α -FeSO₄-Gitter dadurch hervor, daß a 1 1 e Sulfat-Tetraeder um ca. $2\pi/3$ im Gegenuhrzeigersinn um die c-Achse drehen (Fig.1, Fig.25) (bei β -FeSO₄ nur die Hälfte!). Dies hat zur Folge, daß die Sulfat-Ionen innerhalb einer Spiegelebene (z.B. $z = 1/4$) durch keine a- oder b- orientierten Symmetrioperationen mehr auseinander hervorgehen, sondern nur noch durch die Translation $(\underline{a} + \underline{b}')/2$. Dies bedeutet den Verlust rhombischer Symmetrie.

Das Gitter ist jetzt monoklin. Die Struktur "nützt" diesen neuen Symmetriefreiheitsgrad und justiert den Winkel $(\underline{a}, \underline{b}')$ nach $(\checkmark (\underline{a}, \underline{b}'))$ rechtwinklig wäre in der monoklinen Zelle eine zufällige Entartung).

Die konventionelle Einheitszelle ist jetzt nur noch halb so groß wie bei den α - und β -Formen. Wir wählen als neue Elementarzelle a, b = $(\underline{a} + \underline{b}')/2$, c. Das Symmetriegerüst in Fig.25 bezieht sich auf diese Zelle. Im γ -FeSO₄ sitzen nur noch 2 Moleküle FeSO₄ in der Zelle.

Dem Intern. Symbol ($P2_1/m$) entnimmt man, daß das Translationsgitter primitiv ist. Die erzeugenden Elemente (außer Translationen) orientieren sich an einer gemeinsamen Achse (c). Es sind eine Schraubung und eine Spiegelebene.

Übernimmt man die Koordinaten der γ -Form von CoSO₄ - diese konnten in Ref.43 wegen des kleinen γ -Anteils nur mit großen Fehlern bestimmt werden -, so hat γ -FeSO₄ die in Tab.8 angegebene Platzbesetzung.

Der speziellste Platz ist einfach, der spezielle Platz e) dreifach und der allgemeine Platz einfach belegt.

Die Zelldimensionen sind:

$$a = 4.75 \text{ \AA}; \quad b = 4.71 \text{ \AA}; \quad c = 6.70 \text{ \AA}; \quad \gamma = 66.3$$

Mit den angegebenen Werten wurde das γ -FeSO₄-Röntgenspektrum (Tab.7) berechnet.

Ion	Platz	Zähligkeit	Punktgruppe
Fe	a) 0,0,0	2	$C_1(i)$
S	e) $x,y,1/4$ ($x=0.660$; $y=0.639$)	2	$C_2(m)$
O _I	e) $x,y,1/4$ ($x=0.330$; $y=0.759$)	2	$C_2(m)$
O _{II}	e) $x,y,1/4$ ($x=0.770$; $y=0.300$)	2	$C_2(m)$
O _{III}	f) x,y,z ($x=0.740$; $y=0.759$; $z=0.070$)	4	$C_1(1)$

Tab.8 Koordinaten von γ -FeSO₄ (P2₁/m)

e) Vergleich der drei FeSO₄-Modifikationen

Nimmt man an, daß das γ -Fe-Salz wegen des etwas größeren Ionenradius von Fe²⁺ um ca. 2.5 % voluminöser ist als das Co²⁺-Salz (dieser Wert ergibt sich im Vergleich Fe/Co sowohl bei der α - als auch bei der β -Form), so ist das Zellvolumen (pro 4 Moleküle FeSO₄): 280.0 Å³. Das ist innerhalb des Fehlers identisch mit β -FeSO₄.

Die Elementarzelle von α -FeSO₄ mißt 272.1 Å³
(= 0.97·Vol _{β -FeSO₄}).

Bei CoSO₄ sind die Verhältnisse völlig analog: β - und γ -CoSO₄ haben nahezu gleich große Elementarzellen (274.0 und 274.2 Å³). Der Wert für α -CoSO₄ (265.9 Å³) liegt um 3 % tiefer.

II.2.D) Neel-Temperaturen von β - und γ -FeSO₄

Um die Neel-Temperaturen der FeSO₄-Hochtemperaturformen festzulegen, wurden Mössbauerspektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Da die Spektren nicht genauer

ausgewertet werden sollten, wurden sie nur mit großem statistischem Fehler aufgenommen (o. Abb.).

Um das innere Feld zu erhalten, wurde ausgenützt, daß die Größe

$$S = (\text{Linie}_6 - \text{Linie}_1) - \Delta E_Q$$

in jedem geordneten Mössbauerspektrum ungefähr proportional zum inneren Feld ist, solange sich die anderen Kernortparameter nicht ändern.

Diese Proportionalität ist nicht exakt und daher nicht beweisbar. Sie läßt sich verifizieren durch Vergleich von Linienlagen bei festen Kernort-Datensätzen (ausgenommen H_i) und variablem H_i .

Solche Rechnungen wurden für eine große Zahl von Parametersätzen von Kündig [14] durchgeführt und in Diagrammen dargestellt. Daraus entnimmt man, daß $S \sim H_i$ mit einem Fehler von 10 % gilt, solange man sich auf Felder mit $\mu_a \cdot H \leq \Delta E_Q$ (d.h. $H \leq 300$ kG) beschränkt.

Dieses Kriterium ist nützlich bei schlecht aufgelösten Spektren, da die Linien ① und ⑥ meist noch am besten festzulegen sind.

Die Spektren von $(\beta + \gamma)\text{-FeSO}_4$ ergeben bei dieser Auswertung den in Fig. 26 gezeigten $H_i(T)$ -Verlauf. Fehler wurden wegen des systematischen Verfahrensfehlers nicht angegeben.

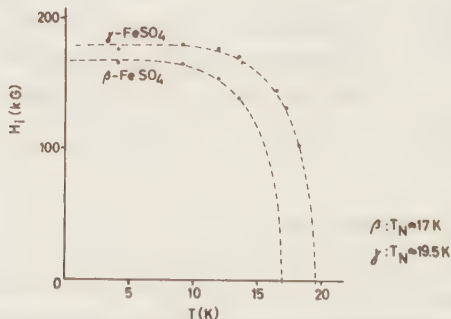


Fig. 26 Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes von $\beta\text{-FeSO}_4$ und $\gamma\text{-FeSO}_4$

Die Neelpunkte liegen deutlich unter dem der Tieftemperaturform (23.5K):

$$\beta\text{-FeSO}_4: T_N = 17.0 \pm 1.5 \text{ K}$$

$$\gamma\text{-FeSO}_4: T_N = 19.5 \pm 1.0 \text{ K}$$

Bei $T > 16\text{K}$ ist im Spektrum der dominierenden β -Phase ein deutlich ausgeprägtes asymmetrisches Dublett zu sehen, das mit steigender Temperatur symmetrisch wird. Also zeigt auch $\beta\text{-FeSO}_4$ kritischen Superparamagnetismus (s. I.2.E)).

Anhang

AI) Lage der Reflexe bei Debye-Scherrer-Aufnahmen

Beim Debye-Scherrer-Verfahren werden die Reflexlagen beherrscht von der Bragg'schen Bedingung:

$$\sin \vartheta = \lambda / 2d_{hkl} \quad (A1)$$

wo ϑ der Streuwinkel, λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und d_{hkl} der Abstand zweier Netzebenen (mit Indizes hkl) im Kristall ist.

Der Kristall habe die Gitterkonstanten $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$. Wir legen auf ein herausgegriffenes Ion I_0 , das einen bestimmten "Platz" I repräsentiert, den Ursprung O ; dann hat die erste Netzebene des Untergitters I , die vom Ursprung eine endliche Distanz hat, von O den Abstand d_{hkl} . Sie schneidet die Achsen x, y, z bei den Punkten a/h , b/k , c/l .

Der Vektor in Richtung des Lotes auf die Ebene, dessen Endpunkt der Durchstoßpunkt ist, heiße $\underline{X}$ ($|\underline{X}| = d_{hkl}$).

Der Vektor

$$\underline{R} = h \cdot \underline{r} + k \cdot \underline{s} + l \cdot \underline{t} \quad (A2)$$

mit $(\underline{r}, \underline{s}, \underline{t}) = (\underline{b} \times \underline{c}/D, \underline{c} \times \underline{a}/D, \underline{a} \times \underline{b}/D)$; $D = (\underline{a} \cdot \underline{b} \cdot \underline{c})_{\text{Spat}}$

ist parallel zu $\underline{X}$. Sein Betrag und der Betrag von $\underline{X}$ sind reziprok:

$$|\underline{R}| = 1/|\underline{X}| = 1/d_{hkl} \quad (A3)$$

$\underline{R}$ ist ein Vektor des "reziproken Gitters".

Mit (A3) lautet (A1):

$$\sin \vartheta = \lambda / 2 \cdot |\underline{R}| \quad (A4)$$

Die spezielle Form von (A3) hängt ab vom Kristallsystem. Wir interessieren uns für die Fälle:

$$\text{rhombisch: } R^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (\text{A5})$$

$$\begin{aligned} \text{monoklin: } R^2 = & 1/\sin^2 \gamma \cdot (h^2/a^2 + k^2/b^2 + (l \cdot \sin \gamma)^2/c^2 \\ & - 2h \cdot k \cdot \cos \gamma / (|a| \cdot |b|)) \end{aligned}$$

wo γ der monokline Winkel ist.

Durch (A4) und (A5) sind die Lagen der Reflexringe festgelegt.

AII) Intensitäten der Reflexe bei Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die in den hkl-Ring abgebeugte Relativintensität ergibt sich zu:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot H \cdot P \cdot L \cdot D \cdot G \cdot A \quad (\text{A6})$$

Die diskreten Faktoren sind:

i) der Strukturfaktor F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cdot e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} = \sum_i f_i \cdot \tilde{F}_{hkl}(x_i, y_i, z_i) \quad (\text{A7})$$

i über alle Ionen der Einheitszelle

F ist die Summe aller Strahlungsamplituden, die von den Ionen innerhalb der Zelle stammen; F ist 1 für ein einfach primitives Translationsgitter.

Ionen, die an verschiedenen Orten x_i, y_i, z_i sitzen, tragen zur hkl-Amplitude mit verschiedener Phase bei. Da bei Vorgabe der Raumgruppe die Lagen der meisten Ionen in der Zelle durch Symmetrie aus den Lagen weniger unabhängiger Ionen hervorgehen (s. I.1.Ad)), genügt es, die Summation in (A7) über die unabhängige Ionenmenge zu führen. $\tilde{F}$ hat dann eine speziellere (für die Raumgruppe charakteristische) Gestalt. Die Strukturfaktoren sind für alle Raumgruppen tabelliert in den "Intern. Tables" [48].

Für die beiden interessierenden Fälle (β - und γ - FeSO_4) ist $\tilde{F}$:

Pbnm:

$$\tilde{F}_{hkl}(x_i, y_i, z_i) = 8 \cdot \cos 2\pi(hx_i + (h+k)/4) \cdot \cos 2\pi(ky_i - (h+k+1)/4) \cdot \cos 2\pi(lz_i - 1/4) \quad (\text{A8})$$

$P2_1/m$:

$$\tilde{F}_{hkl}(x_i, y_i, z_i) = 4 \cdot \cos 2\pi(hx_i + ky_i + 1/4) \cdot \cos 2\pi(lz_i - 1/4)$$

$\tilde{F}$ trägt als Faktor die Zähligkeit des allgemeinen Platzes, da die Summation über die abhängige Menge bereits durchgeführt ist.

Aus $\tilde{F}$ sind unmittelbar die Auswahlregeln ablesbar, von denen jede Röntgenbeugung eines Kristalls der entsprechenden Raumgruppe beherrscht wird:

Pbnm: h0l: h + l gerade
 Okl: k gerade

(A9)

$P2_1/m$: 00l: l gerade

Bei Verletzung einer Auswahlregel verschwindet $\tilde{F}$.

Weiter geht in den Strukturfaktor ein, daß verschiedene Ionen wegen ihrer unterschiedlichen Hülle mit verschiedenem Gewicht zur Gesamtamplitude beitragen. Dies wird berücksichtigt durch die "Atomformfaktoren" f_i (s. (A7)). Da die einzelnen Elektronen der Hülle nur für den unabgelenkten Strahl ($\psi = 0^\circ$) in Phase schwingen, ist f winkelabhängig. $f(\psi = 0^\circ)$ ist proportional zur Elektronenzahl der Hülle.

f -Werte werden gewonnen aus Hartree-Fock-Rechnungen.

Da das Streuvermögen f (u.U. stark) vermindert wird, wenn die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in die Nähe einer Röntgenkante der Hülle kommt, müssen die f -Werte auf anomale Absorption korrigiert werden.

Dieser Einfluß bedingt, daß die Intensitäten diskontinuierlich von der verwendeten Röhre abhängen. (Im Gegensatz zur kontinuierlichen Absorption A der gestreuten Strahlung (s.u.))

ii) Flächenhäufigkeitsfaktor H

Der Beugungswinkel für einen bestimmten hkl-Reflex ist entartet mit dem anderer Reflexe, die entweder (hkl)-Permutationen und/oder Vorzeichenänderungen von Indizes entsprechen.

H ist abhängig von der Kristallklasse und der speziellen Struktur des Indextripels.

Die kontinuierlichen Faktoren der Debye-Scherrer-Intensitäten sind:

i) Polarisationsfaktor P

Ein Hüllenelektron strahlt nicht in Schwingungsrichtung. D.h. eine Komponente des einfallenden (unpolarisierten) Lichts wird in winkelabhängiger Weise geschwächt:

$$P \sim 1 + \cos^2 \vartheta \quad (A10)$$

ii) Lorentzfaktor L

Die Intensität fällt nicht auf Null, wenn die Reflexbedingung (25) "leicht" verletzt ist; die Anteile der zu einem Peak beitragenden Ebenen dürfen etwas außer Phase sein (Analog: endliche Halbwertsbreite der Hauptmaxima beim Strichgitter). Eine bestimmte Phasendifferenz entspricht aber verschiedenen großen Winkeldifferenzen bei verschiedenen Werten von ϑ (wegen (A1)). Die Zahl der innerhalb der Linienbreite zu einem Peak beitragenden Kristallite ist also winkelabhängig:

$$L \sim 1/\sin^2 \vartheta \quad (A11)$$

iii) Debye-Waller-Faktor D

Durch die Temperaturbewegung des Gitters kommen die reflektierenden Ebenen außer Phase. Dadurch wird die

(gleichphasige) Intensität geschwächt.

Da der Gangunterschied der interferierenden Bündel für verschiedene ϑ verschieden empfindlich von einer Störung des Netzebenenabstandes abhängt, ist auch D ein Winkelfaktor.

Er ist nur für einfach kubische Kristalle berechenbar:

$$D \sim e^{-B \cdot (\sin \vartheta / \lambda)^2} \quad (A12)$$

Dabei ist $B \sim \langle u^2 \rangle$ mittleres Auslenkungsquadrat der Atome
 λ : verwendete Wellenlänge

(A12) wird als Näherung auch für alle niedrigersymmetrischen Kristalle verwendet.

iv) Geometriefaktor G

Er kommt zustande, weil a) immer nur ein Bruchteil des gesamten Beugungskreises auf den Filmstreifen fällt; der Bruchteil ist winkelabhängig, und daß b) die Anzahl der Kristalle, deren Ebenen in Reflexionsstellung zum Strahl stehen, vom Polarwinkelfaktor des 3-dim. Volumenelementes bestimmt wird. Insgesamt ergibt sich:

$$G \sim \cos \vartheta / \sin 2 \vartheta \quad (A13)$$

v) Absorptionsfaktor A

Durch ihn wird berücksichtigt, daß die abgelenkte Strahlung noch eine Wegstrecke innerhalb der Substanz zurücklegen muß.

Er ergibt sich durch Integration über die Probenform (bei Debye-Scherrer: Stäbchen).

A hängt (außer von der Form) ab vom durchschnittlichen Absorptionskoeffizienten μ der verwendeten Strahlung in der Substanz und vom Streuwinkel. A ist am kleinsten für Rückwärtsstreuung.

Alle angegebenen Faktoren sind tabelliert in den "Intern. Tables" [48].

Literatur

- 1 F.Hammel, C.R.Acad.Sci. 202, 57 (1936)
- 2 C.W.F.T.Pistorius, Ind.J.Phys. 33, 363 (1959)
- 3 J.Coing-Boyat, Acta Cryst. 12, 939 (1959)
- 4 D.Samaras, J.Coing-Boyat, Bull.Soc.Fr.Min.Crist. 93, 190
(1970)
- 5 .P.J.Rentzeperis, Neues Jb.Mineral. 10, 226 (1958)
- 6 A.S.Borovik-Romanov, V.R.Karasik, N.M.Kreines, JETP 4, 109
(1957)
- 7 B.C.Frazer, P.J.Brown, Phys.Rev. 125, 1283 (1962)
- 8 G.Will, B.C.Frazer, G.Shirane, D.E.Cox, P.J.Brown, Phys.Rev.
140, A2139 (1965)
- 9 N.S.Safiullin, E.B.Gitis, N.M.Panasenko, Russ.J.Inorg.Chem.
13, 1493 (1968)
- 10 H.Spiering, Diplomarbeit, Erlangen 1969
- 11 L.Dabrowski, J.Piekoszewski, J.Suwalski, Nucl.Instr.Meth.
91, 93 (1971)
- 12 R.Zimmermann, Diplomarbeit, Erlangen 1971
- 13 K.Ono, A.Ito, J.Phys.Soc.Jap. 19, 899 (1964)
- 14 W.Kündig, Nucl.Instr.Meth. 48, 219 (1967)
- 15 R.L.Collins, J.C.Travis, in: Mössbauer Effect Methodology,
I.Gruverman, Ed. (Plenum Press, Inc., New York (1967)),
Vol.3, p.123
- 16 V.Beckmann, Dissertation, Erlangen 1969
- 17 R.Ingalls, Phys.Rev. 133, A787 (1964)
- 18 T.Fujita, A.Ito, K.Ono, J.Phys.Soc.Jap. 27, 1143 (1969)
- 19 S.V.Karyagin, Sov.Phys.Sol.St. 8, 1387 (1966)
- 20 U.Bertelsen, J.M.Knudsen, H.Krogh, phys.stat.sol. 22, 59,
(1967)
- 21 H.Yamamoto, T.Okada, H.Watanabe, M.Fukase, J.Phys.Soc.Jap.
24, 275 (1968)
- 22 G.Groll, Z.Phys. 243, 60 (1971)
- 23 H.H.Wickman, C.F.Wagner, J.Chem.Phys. 51, 435 (1969)
- 24 W.Wiedemann, W.Zinn, Phys.Lett. 24A, 506 (1967)
- 25 D.Petridis, A.Simopoulos, A.Kostikas, Phys.Rev.Lett.
27, 1171 (1971)

- 26 L.M.Levinson, M.Luban, S.Shtrikman, Phys.Rev. 177, 864
(1969)
- 27 I.Nowik, H.H.Wickman, Phys.Rev.Lett. 17, 949 (1966)
- 28 H.H.Wickman, M.P.Klein, D.A.Shirley, Phys.Rev. 152, 345
(1966)
- 29 Ch.Kittel, Phys.Rev. 11, 965 (1946)
- 30 W.F.Brown jr., J.Appl.Phys. 30, 130S (1959)
- 31 W.J.Schuele, S.Shtrikman, D.Treves, J.Appl.Phys. 36, 1010
(1965)
- 32 A.M.Afanasev, I.P.Suzdalev, M.Y.Gen, V.I.Goldanskii,
V.P.Korneev, E.A.Manykin, JETP 31, 65 (1970)
- 33 M.Blume, J.A.Tjon, Phys.Rev. 165, 446 (1968)
- 34 K.Kawasaki, Progr.Theor.Phys. 39, 285 (1968)
- 35 C.W.F.T.Pistorius, Z.Kristallogr. 116, 220 (1961)
- 36 K.P.Pribylov, V.N.Suleimanova, R.M.Chechetkin, Russ.J.Inorg.
Chem. 14, 16 (1969)
- 37 K.P.Pribylov, Russ.J.Inorg.Chem. 14, 168 (1969)
- 38 C.W.F.T.Pistorius, Naturwissensch. 5, 129 (1961)
- 39 G.B.Frost, K.A.Moon, E.H.Tompkins, Can.J.Chem. 29, 604
(1951)
- 40 G.Pannetier, J.-M.Bregeault, Bull.Soc.Chim.France 5, 609
(1964)
- 41 G.Lang, Nucl.Instr.Meth. 24, 425 (1963)
- 42 S.Hösl, Privatmitteilung
- 43 J.D.Dun^unitz, P.Pauling, Acta,Cryst. 18, 737 (1965)
- 44 J.Coing-Boyat, C.R.Acad.Sci. 248, 2109 (1959)
- 45 C.W.F.T.Pistorius, Acta Cryst. 14, 543 (1961)
- 46 C.W.F.T.Pistorius, Bull.Soc.Chim.Belg. 69, 570 (1960)
- 47 G.Pannetier, J.-M.Bregeault, Bull.Soc.Chim.France 5,
3141 (1964)
- 48 International Tables of X-Ray Crystallography (Kynoch
Press, Birmingham, 1952 - 1962)

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich für diese Arbeit und für seine stete Bereitschaft zu angeregter Diskussion.

Bei Herrn Privatdozenten Dr. G. Ritter bedanke ich mich für die dauernde Hilfsbereitschaft während der Entstehungszeit meiner Doktorarbeit.

Den Kollegen Dr. B. Braunecker, Dr. H. Spiering und Dr. R. Zimmermann gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit während unserer Promotionszeit, die sich in vielen klärenden Gesprächen und auch in tatkräftiger gegenseitiger Unterstützung äußerte.

Auch den Kandidaten S. Hösl und W. Siebke habe ich zu danken für viele Anregungen und Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Abt.-vorsteher Dr. G. Thiele und Herrn H. Ludwig vom Inst. f. Anorg. Chemie für ihre freundliche Bereitschaft zur Herstellung der Röntgenaufnahmen.

Lebenslauf

Geboren: 9.4.1944 in Hof/Saale

Eltern: Facharzt Dr. Helmut Wehner, Ehefrau Maria,
geb. König

Ehefrau: Gerhild, geb. Teschauer

Kind: Sohn Thomas, geb. 1967

Volksschule: Hof, 1950 - 1954

Höhere Schule: Jean-Paul-Gymnasium (hum.) in Hof,
1954 - 1963

Abitur: Juni 1963

Studium: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen,
1963 - 1969

Vordiplom: Juni 1966

Diplomarbeit: 1967 - 1969 bei Prof. Dr. H. Wegener;
Thema: "Messung der Energie- und Winkel-
abhängigkeit der Bremsstrahlungsasymmetrie"

Diplom: November 1969

Doktorarbeit: ab 1969 bei Prof. Dr. H. Wegener;
Anstellung als wissensch. Mitarbeiter am
II. Physikal. Institut

Erlangen, 9.2.1973

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990